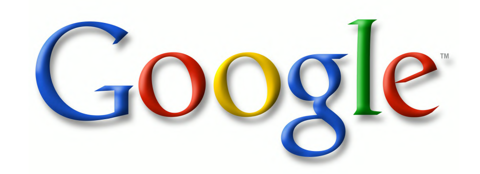


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

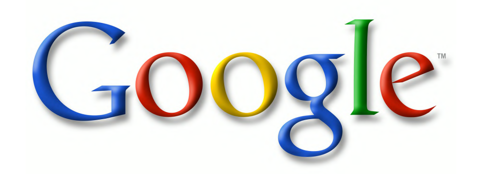
Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.





THE LIBRARY
OF
THE UNIVERSITY
OF CALIFORNIA

BIOCHEM.

HERMANN O. L. FISCHER
COLLECTION

PRESENTED BY HIS WIFE



Prof. Hermann Fischer
Basel
Rot[illegible]erstr. 22

III* a 118

R

V. v. RICHTER'S

CHEMIE
DER
KOHLENSTOFFVERBINDUNGEN
ODER
ORGANISCHE CHEMIE

ELFTE AUFLAGE

ZWEITER BAND

CARBOCYCLISCHE UND HETEROCYCLISCHE VERBINDUNGEN

NEU BEARBEITET

VON

DR. RICHARD ANSCHÜTZ
ORD. PROF. DER CHEMIE UND GEH. REGIERUNGSRAT,
DIREKTOR DES CHEMISCHEN INSTITUTS DER UNIVERSITÄT BONN

IN GEMEINSCHAFT MIT

DR. HANS MEERWEIN
PRIVATDOZENT DER CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT BONN

BONN
VERLAG VON FRIEDRICH COHEN
1913

Übersetzungsrecht vorbehalten.
Copyright 1912 by Friedrich Cohen

BIOCHEM.

Add'l

GIFT

QD 251
R5
1909
v. 2
BIOCHEM.
LIBRARY

Vorwort.

Der zweite Band des vorliegenden Werkes war in letzter Auflage 1905 von mir in Gemeinschaft mit Herrn Prof. Dr. Georg Schroeter herausgegeben worden. Herr Schroeter, der sich auch an der Bearbeitung der früheren Auflagen von der siebenten an in ausgezeichneter Weise beteiligt hatte, folgte vor einigen Jahren einem ehrenvollen Rufe als Professor der Chemie an die tierärztliche Hochschule nach Berlin. Die Mitarbeit an dem vorliegenden zweiten Bande des Lehrbuches übernahm alsdann sein Nachfolger am hiesigen chemischen Institut, der Unterrichts-Assistent für organische Chemie, Herr Privatdozent Dr. Hans Meerwein.

Richard Anschütz.

Seit der letzten Herausgabe des zweiten Bandes sind sieben Jahre verflossen, so dass das Buch in den letzten Jahren vergriffen war. Die Fülle an neuen Ergebnissen war gerade in diesem Zeitraum eine aussergewöhnlich grosse. Der Umfang des vorliegenden Bandes hat daher gegenüber der letzten Auflage trotz des neu eingeführten grösseren Formates um über neun Bogen zunehmen müssen, wenn man nicht die Aufgabe und damit den ganzen Charakter des Werkes hätte ändern wollen.

Wie in den vorhergehenden Auflagen sollen auch diesmal eine Reihe der wichtigsten Einschiebungen und Neuerungen an dieser Stelle zusammengestellt werden:

Tri-, tetra-, penta-, hepta-, *octo-* und *nonocarbocyclische Verbindungen*: Als neue allgemeine Reaction sei die Ringerweiterung bei der Einwirkung salpetriger Säure auf Cycloalkylmethylamine hervorgehoben (S. 11, 16, 23, 26). Die Tetramethylengruppe wurde vor allem durch die Darstellung ihrer einfachsten Vertreter, des Cyclobutans, Cyclobutens und Cyclobutanons (S. 10, 11) ergänzt. Die einfachsten gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit achtgliedrigem Kohlenstoffring sind durch Umwandlung des Pseudopelletierins (S. 915) gewonnen und eingehend untersucht worden (S. 25). Durch die Erkenntnis der Constitution des Kautschuks (S. 527) als eines polymeren Dimethylcyclooctadiëns (S. 25) hat die Gruppe der octocarbocyclischen Verbindungen erheblich an Interesse gewonnen.

Die Klasse der nonocarbocyclischen Verbindungen (S. 26) war neu anzufügen.

Einkernige aromatische Substanzen: Die geschichtliche Darstellung der Theorie der aromatischen Verbindungen wurde in wesentlichen Punkten ergänzt (S. 28).

Besonders hervorgehoben sei die überaus glatte Aufspaltung des Benzols und seiner Homologen durch Oxydation mittelst Ozon (S. 46).

Halogenderivate der Benzolkohlenwasserstoffe: Von grosser präparativer Bedeutung hat sich die Beobachtung erwiesen, dass die Reactionsfähigkeit aromatisch gebundenen Halogens durch Zusatz von fein verteiltem Kupfer oder Kupfersalzen ausserordentlich erhöht werden kann (S. 62, 94 u. a. m.).

Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Benzolkohlenwasserstoffe: Bemerkenswert ist die Darstellung optisch aktiver Dialkylanilinoxyde (S. 90). Das Verhalten der Nitrodiphenylamine bei der Salzbildung ist genauer untersucht und ihre Auffassung als Pseudosäuren besser begründet worden (S. 113). — Von neueren Arbeiten über die Diazoamidoverbindungen sei vor allem die Darstellung des Diazobenzolamids (S. 135) hervorgehoben. Für die Gewinnung von Diazoimidoverbindungen hat man neue Methoden aufgefunden (S. 139). Wichtig für die Frage nach der Constitution der Amidoazoverbindungen und ihrer Salze ist die Auffindung von zwei isomeren, verschieden gefärbten Salzreihen (S. 144). Hingewiesen sei auf die Darstellung des Tetraphenylhydrazins und seine interessanten Spaltungsreactionen (S. 151); vgl. auch Diphenyldihydrophenazin S. 964. Der Reactionsverlauf der Bildung von Phenylhydrazonen durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen auf aliphatische Verbindungen mit leicht ersetzbaren Wasserstoffatomen ist in seinen einzelnen Phasen experimentell aufgeklärt worden (S. 154, 603).

Die Klasse der *aromatischen Arsenverbindungen* (S. 169) hat durch die Auffindung pharmaceutisch hervorragend wichtiger Substanzen — Salvarsan und Verwandte — eine erhöhte Bedeutung gewonnen.

Phenole: Für die Auffassung der Nitrophenole als Pseudosäuren ist die Auffindung rot gefärbter Ester der Pikrinsäure von Interesse (S. 193). Die Frage nach der Constitution der Oxyazobenzole konnte endgültig zugunsten der Azoformel entschieden werden (S. 201). Erwähnt sei die Auffindung cyclischer Doppelester der o-Phenolsulfosäuren: Sulfonylide (S. 204).

Chinone (S. 220). Hier ist vor allem die Entdeckung des lange gesuchten o-Benzochinons (S. 221) hervorzuheben. Eingehend ist das Gebiet der stickstoffhaltigen Abkömmlinge der Chinone (S. 228) bearbeitet worden. Vor allem sind die Untersuchungen über die bei der Oxydation des Anilins sich abspielenden Vorgänge und die Constitution des Anilinschwarz (S. 233) von Bedeutung. An dieser Stelle sei auf die bemerkenswerten Untersuchungen über die sog. Zweikernchinone der Diphenyl-, Naphtalin- und Anthracenreihe hingewiesen (S. 535, 642, 686).

Die *stickstoffhaltigen Abkömmlinge der Oxyphenylparaffinalkohole* (S. 306, 357) hat man ihrer starken physiologischen Wirkungen wegen eingehend bearbeitet. Hervorgehoben sei der Abbau und die Synthese des Adrenalins (S. 357).

Aromatische Aldehyde und *Ketone* (S. 246, 258). Es sind in dieser Gruppe eine Reihe neuer, z. T. glatt verlaufender Synthesen zu verzeichnen. Besondere Beachtung verdienen die bei der Umwandlung der aromatischen Aethylenglykole, Halogenhydrine und Aethylenoxyde beobachteten Atomverschiebungen (S. 247, 248, 259, 355, 356).

Aromatische Carbonsäuren. Das Benzoylnitrat (S. 273), die Benznitrosolsäure, Benznitrolsäure und das Benzonitriloxyd (S. 287) sind als neue Carboxyl-Abkömmlinge der Benzoësäure zu erwähnen. Beachtung verdienen zumal im Hinblick auf die Constitution des Anthranils die sog. Dianthranilide, die wahren dimolecularen Anhydride der Anthranilsäuren (S. 296). Eine eingehende Bearbeitung haben die Thiosalicylsäure und ihre Abkömmlinge (S. 323) erfahren als Ausgangsproducte zur Gewinnung des Thioindigorot (S. 740).

Die Auffindung von Dijodtyrosin (S. 369) in gewissen Korallenarten ist von physiologischer Bedeutung.

Einkernige aromatische Substanzen mit ungesättigten Seitenketten. Das Hauptinteresse verdient hier die Aufdeckung der Trimorphie der Allozimmtsäure (S. 404), wodurch die früher recht verworrenen Isomerieverhältnisse der Zimmtsäuren als geklärt gelten können.

Hydroaromatische Substanzen: Nachdem durch die glatte Reductionsmethode aromatischer Verbindungen mittelst Wasserstoff und fein verteiltem Nickel die hydroaromatischen Substanzen zu einem leicht zugänglichen Ausgangsmaterial geworden sind, hat dieses Gebiet, vorzüglich unter Zuhilfenahme der Grignard'schen Reaction, ausserordentlich an Umfang gewonnen. Für Constitutionsbestimmungen, vor allem auch auf dem Gebiet der Terpene, hat die elegante Oxydationsmethode mittelst Ozon vortreffliche Dienste geleistet. Für die Terpenchemie wichtig ist die Synthese ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit semicyclischer Doppelbindung (S. 429). Die Tetra- und Dihydrobenzole (S. 429, 431) wurden einer erneuten kritischen Bearbeitung unterzogen. Ausgedehnte synthetische Untersuchungen auf dem Gebiet der Cyclocitrale (S. 447) haben endlich zu einer, allerdings technisch nicht verwertbaren Synthese des Irons (S. 448) geführt. Ein eigenartiger Weg zur Synthese verschiedener hydroaromatischer Substanzen wurde in der Einwirkung von Chloroform und Alkali auf o- und p-alkylirte Phenole gefunden (S. 445). Von theoretischem Interesse ist die Darstellung der optisch activen Formen der 4-Methylcyclohexylidenessigsäure (S. 453), bei der die Asymmetrie des Molecüls nicht durch das Vorhandensein eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms bedingt ist.

Erwähnt sei ferner die durch Sonnenlicht bewirkte Aufspaltung cyclischer Ketone (S. 438, 485).

Terpene: Die überaus zahlreichen neuen Untersuchungen auf dem gesamten Gebiet der Terpenchemie haben eine fast vollständige Umarbeitung und z. T. eine neue Einteilung besonders der bicyclischen Terpene notwendig gemacht. Die olefinische Terpengruppe ist durch Auffindung des Ocimens (S. 467) und Nerols (S. 468) bereichert worden. Die jetzt als abgeschlossen zu betrachtenden Constitutionsbestimmungen der monocyclischen Terpene konnten durch zahlreiche Synthesen

erhärtet werden. So wurden Dipenten (S. 472), Terpinen (S. 473), α-Phellandren (S. 474), Sylvestren (S. 475) und Carvestren (S. 476) auf synthetischem Wege gewonnen. Dem Terpin, Cineol und den Terpineolen sind eine Reihe analog gebauter, vom Terpinen abgeleiteter Verbindungen: das Terpinenterpin, Terpinencineol (S. 480) und die Terpinenole (S. 482) zur Seite getreten. Sabinen und Thujen (S. 490) wurden durch zahlreiche Uebergänge mit dem Terpinen und den Terpinenolen verknüpft. Das Eucarvon (S. 494) ist von neuem untersucht und als heptacarbocyclische Verbindung erkannt worden. Das aus den Terpentinölen abgeschiedene Pinen (S. 494—499) hat man als ein Gemisch zweier bindungsisomerer Terpene erkannt, und aus diesen eine Reihe neuer Abbau- und Umwandlungsproducte (S. 494—501) gewonnen. Die Ueberführung von Pinen in Borneol und Isoborneol bez. deren Ester ist zu einer technisch verwertbaren Methode zur künstlichen Gewinnung von Campher aus Terpentinöl ausgebaut worden (S. 508). Eine erneute eingehende Bearbeitung des Camphens (S. 501—503) hat die Wagner'sche Camphenformel bestätigt, jedoch Zweifel an der Einheitlichkeit dieses Terpens erweckt. Bornylen (S. 503), Camphan, Isocamphan (S. 504) und Santen (S. 505) waren Gegenstand neuer, ergebnisreicher Untersuchungen. Eine Reihe von Arbeiten über das Verhältnis von Borneol und Isoborneol zueinander und zum Pinen- bez. Camphenchlorhydrat, scheinen die Stereoisomerie dieser Verbindungen zu beweisen (S. 506). Die Constitution des Fenchons (S. 524) konnte durch eine Reihe von Aufspaltungsreactionen sicher gestellt werden.

Phenylbenzole und *Phenylfettkohlenwasserstoffe*: Als Oxybenzophenone (S. 549) und Oxybenzylidenacetophenone (S. 601) sind eine Reihe natürlich vorkommender Substanzen erkannt worden, die man früher als Phenolester der Protocatechusäure und der Oxyzimmtsäuren betrachtete.

Zugunsten der Auffassung der farbigen Salze des Triphenylcarbinols als chinoïde Verbindungen liegen wichtige neue Beobachtungen vor (S. 556); vgl. auch Dibenzylidenaceton (S. 610).

Die Klasse der Benzeïne (S. 566), Rosamine (S. 567) und Phtaleïne (S. 571) wurde durch neuere Untersuchungen erweitert.

Hervorzuheben ist ferner das Diphenylketen (S. 580), der am leichtesten zugängliche und daher am eingehendsten untersuchte Vertreter dieser reactionsreichen Körperklasse.

Zu den theoretisch wichtigsten, von verschiedenen Seiten mit ausgezeichnetem Erfolge durchgeführten Untersuchungen gehören diejenigen über das Hexaphenylaethan und analog gebaute Verbindungen und deren Dissociation in die entsprechenden Triarylmethyle (S. 598, 666).

Die Diphenylbutangruppe (S. 604) ist durch bemerkenswerte Arbeiten über das Diphenylbutadiën und Diphenylbutenin bereichert worden.

Condensirte Kerne: Auf die virtuelle Tautomerie der α- und γ-Alkylindene (S. 615), sowie auf einige neue Naphtalinringbildungen (S. 625) ist hinzuweisen. Die Constitution des Retens (S. 662) wurde durch Abbau festgelegt.

Besonders reich an neuen wichtigen Ergebnissen ist die Anthracengruppe. Hervorzuheben ist die Tautomerie des Anthranols und Anthrons

(S. 674) sowie des Anthrahydrochinons und Oxanthrons (S. 676). Die Amidoanthrachinone (S. 679) haben sich nach verschiedenen Seiten hin als vortreffliches Ausgangsmaterial zur Gewinnung zahlreicher neuer Küpenfarbstoffe erwiesen. Ebenso sind die Dianthrachinonyle (S. 685) und die Benzanthrone (S. 686) als Generatoren wertvoller Farbstoffe von technischer Bedeutung.

Glucoside: Hier sind neue Untersuchungen über einige dem Amygdalin nahe stehende Glucoside hervorzuheben (S. 691).

Natürliche Farbstoffe: In die verwickelte Constitution des Cochenillefarbstoffes (S. 695) hat man einen tieferen Einblick gewonnen.

Heteroatomige fünfgliedrige Ringe: Die als Spaltungsproducte des Haematoporphyrins und Phylloporphyrins auftretenden Pyrrolderivate (S. 725, 729) waren Gegenstand eingehender Untersuchungen.

Die dem Indigo und seinen Umwandlungsproducten entsprechenden sauerstoff- und schwefelhaltigen Verbindungen der Cumaron- und Thionaphtengruppe: Oxindirubin, Thioindigorot etc. (S. 737, 738—741) sind dargestellt worden; sie besitzen z. T. hervorragende technische Bedeutung. Anschliessend an diese Untersuchungen wurden zahlreiche, dem Indigo im Bau und Verhalten ähnliche, z. T. technisch wertvolle Küpenfarbstoffe gewonnen (S. 755). Erwähnt sei der Dehydroindigo (S. 761), ein neues Oxydationsproduct des Indigo.

Das wichtige Eiweissspaltungsproduct Tryptophan (S. 748) hat man auf synthetischem Wege gewonnen.

Polyheteroatomige fünfgliedrige Ringe: Die *Pyrazol*gruppe ist durch Untersuchungen über die Aminopyrazole (S. 772), sowie durch neue Darstellungsmethoden und genauere Characterisirung der 3-Pyrazolone (S. 781) bereichert worden.

Glyoxaline und *Benzimidazole*: Zur Kenntnis der virtuellen Tautomerie der Alkylglyoxaline und Alkyltolimidazole liegen neue Beiträge vor (S. 795, 796, 801). Die Constitution des als Eiweissspaltungsproduct wichtigen Histidins (S. 797) ist durch Abbau und Synthese sichergestellt worden.

Triazole: Die Gruppe der Osotriazole wurde durch neue Synthesen erweitert. Eine Reihe früher als Osotetrazine und Dihydrotetrazine betrachtete Verbindungen hat man als n-Amidoosotriazole und n-Amidopyrro[bb_1]diazole erkannt (S. 811, 818). Eine eigenartige Reaction ist die wechselseitige Umlagerung der Oxypyrro[ab]diazole in Diazocarbonsäureamide (S. 814).

Furazane oder *Furo*[aa_1]*diazole*: Als Endoxydihydrofuro[aa_1]diazole oder Furoxane sind die früher als Glyoximhyperoxyde bezeichneten Verbindungen zu betrachten (S. 823).

Tetrazole: Für die Darstellung der Tetrazole hat man neue, glatt verlaufende Methoden aufgefunden (S. 830).

Heteroatomige sechsgliedrige Ringe: Umfangreiche Arbeiten über die Umwandlungsreactionen der Pyridinium-, Chinolinium-, Isochinolinium- und Acridiniumhalogenalkylate haben eine grosse Zahl wichtiger Ergebnisse gezeitigt (S. 848, 873, 874, 890, 899). Besonders auffallend ist die leichte Aufspaltbarkeit des sonst so beständigen Pyridinringes (S. 849, 863, 891).

Die Tetrahydropyridine (S. 863) waren Gegenstand eingehender Untersuchungen. Von Bedeutung für die Alkaloidchemie sind einige durch intramoleculare Alkylirung der α- und γ-Halogenalkylpiperidine gewonnene bicyclische Basen (S. 868).

Eine Reihe neuer Bildungsweisen von Isochinolinderivaten (S. 887) bilden die Grundlage für den synthetischen Aufbau einiger Alkaloïde.

Die Gruppe der *Chindoline* (S. 895) war neu einzuordnen.

Die *Alkaloïdchemie* hat durch eine Fülle neuer Ergebnisse ausserordentlich an Umfang und Abrundung gewonnen. Papaverin (S. 927), Laudanosin (S. 928), Narcotin (S. 929), Berberin (S. 932) und Glaucin (S. 933), sowie eine Reihe wichtiger Abbauproducte: die Cincholoiponsäure (S. 918), Cotarnsäure, Hydrastsäure etc. sind auf synthetischem Wege gewonnen worden. Die Erkennung der Chinabasen (S. 915) als secundäre Alkohole machte eine geringe Aenderung in ihren Constitutionsformeln erforderlich, die jetzt durch viele neue Umwandlungsreactionen als endgültig sichergestellt gelten können. Eingehende Bearbeitung fanden die drei Opiumalkaloïde: Morphin, Codeïn und Thebain (S. 922 bis 926), ohne dass man jedoch in bezug auf ihre Constitution zu einem abschliessenden Ergebnis gelangte. Hervorgehoben seien ferner Arbeiten über die Coniumnebenalkaloïde (S. 905) und die Gruppe der Corydalisalkaloïde (S. 933).

Polyheteroatomige sechsgliedrige Ringe: In der Klasse der p-*Diazine* sind die Untersuchungen über die Diaryldihydrophenazine (S. 964) anzuführen.

An das Indanthren wurde aus Zweckmässigkeitsgründen die Besprechung des ihm nahe verwandten Flavanthrens (S. 964) angeschlossen.

Tetrazine (S. 975): Die Mehrzahl der in der letzten Auflage in dieser Gruppe aufgeführten Verbindungen sind als Amidotriazole erkannt worden. Dagegen ist jetzt die Darstellung des wahren symmetrischen Tetrazins und Dihydrotetrazins, ausgehend von den Polymerisationsproducten des Diazoessigesters, gelungen.

Diese kurze Uebersicht, in die von uns nur eine Reihe der wichtigsten neuen Ergebnisse aufgenommen werden konnten, zeigt, dass in dem verflossenen Zeitraum auf fast allen Gebieten der carbo- und heterocyclischen Verbindungen bedeutsame Fortschritte erzielt worden sind.

Beim Lesen der mühsamen Correcturen wurden wir in gewohnter zuverlässiger Weise von Herrn Privatdozent Dr. Emil Mannheim unterstützt. Herr Apotheker Franz Rick übernahm die Bearbeitung des Registers. Besonderen Dank schulden wir auch Herrn Dr. Frank Rochussen in Miltitz, der freiwillig die ganze Correctur mitgelesen hat.

Indem wir allen Fachgenossen, die zur Vervollkommnung des vorliegenden zweiten Bandes beigetragen haben, unsern herzlichsten Dank aussprechen, verbinden wir damit aufs neue die Bitte, uns auf etwaige Fehler und Irrtümer in dem Werke so rechtzeitig aufmerksam zu machen, daß die Verbesserungen bei der nächsten Auflage benutzt werden können.

Bonn, im October 1912.

Richard Anschütz und Hans Meerwein.

Inhalts-Verzeichnis.

II. Carbocyclische Verbindungen 1.

II. Carbocyclische Verbindungen.

An die im ersten Band dieses Werkes behandelten Methanderivate oder acyclischen Kohlenstoffverbindungen, die offene Kohlenstoffketten enthalten, schliessen sich die organischen Verbindungen mit geschlossenen Kohlenstoffketten oder Kohlenstoffringen, die ich als carbocyclische Verbindungen bezeichnete. Ihnen stehen z. B. die azocyclischen Verbindungen gegenüber mit einem nur aus Stickstoffatomen bestehenden Ring, wie die Stickstoffwasserstoffsäure und ihre Abkömmlinge. Man nennt die carbocyclischen Verbindungen auch isocyclische Verbindungen, obgleich dieser letztere Ausdruck zu umfassend ist, da er überhaupt Verbindungen bezeichnet, die einen aus Atomen eines und desselben, beliebigen Elementes gebildeten Ring enthalten. Den isocyclischen Verbindungen stehen die heterocyclischen Verbindungen gegenüber, bei denen sich an der Ringbildung die Atome verschiedener Elemente betheiligt haben.

Die carbocyclischen Grundkohlenwasserstoffe sind die mit den Olefinen von gleicher Kohlenstoffatomzahl isomeren Kohlenwasserstoffe mit ringförmiger Kohlenstoffkette, die aus drei bis neun Methylengruppen bestehen. Man bezeichnet dieselben entweder nach der Zahl der in ihnen enthaltenen Methylengruppen als *Polymethylene*, oder nach den normalen, mit ihnen isomeren Olefinen unter Vorsetzung eines R als R-, d. h. *Ringolefine* (B. **21**, 2720 Anm.; **26**, 1085 Anm.) oder nach den Genfer Beschlüssen (Bd. I) mit dem Namen der normalen Paraffine gleicher Kohlenstoffatomzahl unter Vorsetzung von »Cyclo« als [*Cycloparaffine*]. Man bevorzugt von diesen drei Bezeichnungsweisen die erste und die dritte.

Trimethylen [Cyclopropan] . $\begin{array}{l}CH_2\\ CH_2\end{array}\!\!>CH_2$

Tetramethylen [Cyclobutan]. $\begin{array}{l}CH_2-CH_2\\ CH_2-CH_2\end{array}$

Pentamethylen [Cyclopentan] $\begin{array}{l}CH_2-CH_2\\ CH_2-CH_2\end{array}\!\!>CH_2$

Hexamethylen [Cyclohexan]. $\begin{array}{l}CH_2\ \ CH_2-CH_2\\ CH_2-CH_2-CH_2\end{array}$

Heptamethylen [Cycloheptan] $\begin{array}{l}CH_2-CH_2-CH_2\\ CH_2-CH_2-CH_2\end{array}\!\!>CH_2$

Octomethylen [Cyclooctan] . $\begin{array}{l}CH_2-CH_2-CH_2-CH_2\\ CH_2-CH_2-CH_2-CH_2\end{array}$

Nonomethylen [Cyclononan] $\begin{array}{l}CH_2-CH_2-CH_2-CH_2\\ CH_2-CH_2-CH_2-CH_2\end{array}\!\!>CH_2.$

Das Hexamethylen heisst auch Hexahydrobenzol und das Heptamethylen: Suberan. Zur Nomenclatur ringförmiger Substanzen vgl. auch B. **29**, 587.

Wie sich an die Paraffine die Olefine und Diolefine schliessen, so an die Cycloparaffine: Cycloolefine, Cyclodiolefine und Cyclotriolefine.

Eine besondere Bedeutung beansprucht von den carbocyclischen Gebilden das Benzol, der Grundkohlenwasserstoff der sog. aromatischen Substanzen oder Benzolderivate, der zahlreichsten Klasse organischer Verbindungen. Nimmt man nach dem Vorgang von Aug. Kekulé in dem Benzol einen Ring von 6 Kohlenstoffatomen an, die sich mit einander in abwechselnder doppelter und einfacher Bindung befinden — eine Annahme, die in diesem Werke bevorzugt wird — so ist das Benzol ein Cyclotriolefin:

Benzol [Cyclohexatriën] $CH\begin{matrix}\nearrow CH \quad CH \searrow \\ \searrow CH{=}CH \nearrow\end{matrix}CH.$

Durch Addition von Wasserstoff gelingt es, das Benzol in Hexahydrobenzol, Hexamethylen oder Cyclohexan zu verwandeln. In immer wachsender Zahl werden Umwandlungsprodukte aromatischer Verbindungen bekannt, die sich auf das Dihydro- oder Tetrahydrobenzol — [Cyclohexadiën] und [Cyclohexen] — als Grundkohlenwasserstoffe zurückführen lassen, und die man im Verein mit den Hexamethylen- oder Hexahydrobenzolabkömmlingen als hydroaromatische Verbindungen zu bezeichnen pflegt. Zu diesen gehören auch viele in der Natur vorkommende Verbindungen, vor allem solche der Terpen- und Campher-Reihe. Bei strenger Befolgung des hier entwickelten Systems würden sich hinter jedes Cycloparaffinsystem die entsprechenden Cycloolefinsysteme mit derselben Kohlenstoffatomzahl reihen. Allein die Behandlung der hydroaromatischen Verbindungen setzt so sehr die Kenntnis der aromatischen Substanzen voraus, dass wir die ersteren nicht vor, sondern hinter die letzteren stellen. Wir behandeln zunächst die tri-, tetra-, penta-, hepta-, octo- und nonocarbocyclischen Verbindungen, hierauf folgen die hexacarbocyclischen Verbindungen.

Die aromatischen Substanzen zeigen in vieler Hinsicht ein eigenartiges, von dem der aliphatischen Verbindungen abweichendes Verhalten. Dagegen nähern sich die hydroaromatischen Verbindungen, wie auch die bekannten tri-, tetra-, penta-, hepta-, octo- und nonocarbocyclischen Verbindungen in ihrem chemischen Verhalten den gesättigten, oder falls sie im Ring doppelt gebundene Kohlenstoffatompaare enthalten, den ungesättigten aliphatischen Substanzen. Man bezeichnet daher diese Klassen von Verbindungen im Gegensatz zu den aromatischen Verbindungen als aliphatisch-cyclische oder alicyclische gesättigte und ungesättigte Verbindungen (B. **22**, 769).

Die Untersuchung der carbocyclischen Verbindungen hat gelehrt, dass der Tri- und Tetramethylenring sich leichter aufspaltet, wie der beständigere Pentamethylen- oder Hexamethylenring, während Hepta- und Octomethylenringe sich wieder schwieriger bilden und meist leicht in Ringe geringerer Kohlenstoffzahl umgewandelt werden können.

Aehnliche Erscheinungen sind uns bei der Bildung einiger heterocyclischer Abkömmlinge aliphatischer Substanzen, z. B. den Lactonen, den

Lactamen und den Dicarbonsäureanhydriden (vgl. Bd. I) u. a. m. entgegengetreten. Bei den Oxysäuren wurde eine Vorstellung über die räumliche Anordnung oder Configuration von Kohlenstoffketten angedeutet, welche das seltene Eintreten der Bildung von α- und β-Lactonen, gegenüber der Leichtigkeit, mit der γ- und δ-Lactone entstehen, verständlich machen sollte. Ein Erklärungsversuch der verschiedenen Beständigkeit des Tri-, Tetra-, Penta- und Hexamethylenrings ist die

Spannungstheorie von A. v. Baeyer (B. **18**, 2278; **23**, 1275). Diese Theorie geht von folgender Annahme aus: »Die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms wirken in Richtungen, welche den Mittelpunkt einer Kugel mit den Ecken ihres eingeschriebenen regelmässigen Tetraëders verbinden und demnach miteinander einen Winkel von 109° 28′ bilden.« Diese vier Verbindungslinien werden Axen genannt.

»Die Richtung der Anziehung kann eine Ablenkung erfahren, welche jedoch mit der Grösse der letzteren wachsende Spannung zur Folge hat.« Die Annahme von Valenzkräften, die unter einem Winkel wirken, ist ausgeschlossen, die Grösse des Ablenkungswinkels ist ein Maass für die Spannung. »Beim Aethylen erfährt die Richtung der Anziehung für beide Valenzen jedes Kohlenstoffatoms eine gleich grosse Ablenkung, bis die Richtungen parallel geworden sind. Der Ablenkungswinkel ist bei Aethylen $\frac{109^0\,28'}{2} = 54^0\,44'$. Beim Trimethylen, welches man sich als ein gleichseitiges Dreieck denken kann, beträgt der Winkel, den die Axen mit einander machen müssen, 60°, die Ablenkung einer jeden $^1/_2\,(109^0\,28' - 60^0) = 24^0\,44^0$.«

In derselben Art ergeben sich die folgenden Ablenkungen:

für Tetramethylen	$^1/_2\,(109^0\,28' - 90^0)$	=	$9^0\,44'$
für Pentamethylen	$^1/_2\,(109^0\,28' - 108^0)$	=	$0^0\,44'$
für Hexamethylen	$^1/_2\,(109^0\,28' - 120^0)$	=	$-\ 5^0\,16'$
für Heptamethylen	$^1/_2\,(109^0\,28' - 128^0\,34')$	=	$-\ 9^0\,33'$
für Octomethylen	$^1/_2\,(109^0\,28' - 135^0)$	=	$-12^0\,51'$
für Nonomethylen	$^1/_2\,(109^0\,28' - 140^0)$	=	$-15^0\,16'$.

Dabei ist allerdings vorausgesetzt, dass die Kohlenstoffatome in derselben Ebene, der Ringebene, liegen.

In dem Dimethylen oder Aethylen hat die grösste Ablenkung der Richtung der Anziehung beider Valenzen stattgefunden, in ihm herrscht die grösste Spannung, es ist der lockerste Ring, der durch Chlor, Brom, Bromwasserstoff, Jod, leicht gesprengt wird. Das Trimethylen addirt weit schwieriger. Tetra-, Penta-, Hexamethylenringe verhalten sich nicht mehr wie ungesättigte Verbindungen, sie sind gegen Halogene, Halogenwasserstoffsäuren und Kaliumpermanganat sehr beständig. In Uebereinstimmung mit diesen Ansichten zeigte die Bestimmung der Verbrennungswärmen der einfachsten Cycloparaffine eine beträchtliche Abnahme vom Tri- bis zum Hexamethylen (B. **25**, R. 496). Nach Baeyer's Spannungstheorie bildet sich der Pentamethylenring noch leichter wie der Hexamethylenring, eine Folgerung, die der Anstoss wurde zu einer Reihe erfolgreicher Versuche, Pentamethylenderivate zu bereiten (vgl. B. **28**, 655).

Methoden der Ringbildung bei Cycloparaffinkörpern.

Eine besondere Bedeutung beanspruchen die Methoden, nach denen offene Kohlenstoffketten in geschlossene Kohlenstoffketten umgewandelt werden. Im Hinblick auf die früher gegebene Begriffsbestimmung von

Kernsynthesen als Reactionen, durch welche Kohlenstoffatome, die vorher nicht mit einander verbunden waren, mit einander in Verbindung treten (Bd. I), ist jede Umwandlung einer offenen in eine geschlossene Kohlenstoffkette eine Kernsynthese. In der That sind es bekannte kernsynthetische Methoden, durch deren Anwendung auf geeignete aliphatische Substanzen man die Ringschliessung unter Bildung von Cycloparaffinkörpern herbeigeführt hat. Die Thatsachen, um die es sich hier handelt, sind bereits im ersten Band an den verschiedensten Stellen zu erwähnen gewesen. Sie bilden als Uebergangsreactionen die genetische Verknüpfung des Gebietes der Paraffine mit dem Gebiet der Cycloparaffine; die wichtigsten derselben sollen daher übersichtlich zusammengestellt werden:

1. Cycloparaffine selbst entstehen durch Einwirkung von Natrium (vgl. Würtz'sche Reaction, Bd. I, Paraffine) oder Zink auf dibromsubstituirte Paraffine, die Bromwasserstoffsäureester der Glycole:

$$CH_2\begin{cases}CH_2Br\\CH_2Br\end{cases} \quad \begin{array}{l}CH_2{-}CHBr.CH_3\\ \dot{C}H_2{-}CH_2Br\end{array} \quad CH_2\begin{cases}CH_2{-}CHBrCH_3\\CH_2{-}CH_2Br\end{cases} \quad \begin{array}{l}CH_2{-}CH_2{-}CH_2Br\\ \dot{C}H_2{-}CH_2{-}CH_2Br\end{array}$$

$$\downarrow \qquad\qquad \downarrow \qquad\qquad \downarrow \qquad\qquad \downarrow$$

$$CH_2\begin{cases}CH_2\\ \dot{C}H_2\end{cases} \quad \begin{array}{l}CH_2{-}CHCH_3\\ \dot{C}H_2{-}\dot{C}H_2\end{array} \quad CH_2\begin{cases}CH_2{-}CHCH_3\\CH_2{-}\dot{C}H_2\end{cases} \quad \begin{array}{l}CH_2{-}CH_2{-}CH_2\\ \dot{C}H_2{-}CH_2{-}\dot{C}H_2\end{array}$$

α-Monobromderivate der Glutarsäurereihe geben schon bei der Behandlung mit alkoh. Kali Trimethylencarbonsäuren (s. S. 8, 9).

2. Intramoleculare Pinakonbildung. Bei der Reduction der Ketone entstehen neben secundären Alkoholen: ditertiäre Glycole, die Pinakone. Reducirt man das Diacetylpentan, so entsteht neben einem aliphatischen disecundären Glycol ein ditertiäres Glycol, ein cyclisches Pinakon (vgl. C. 1898 I, 888; II, 920):

$$CH_2\begin{cases}CH_2{-}CH_2{-}CO.CH_3\\CH_2{-}CH_2{-}CO.CH_3\end{cases} \begin{array}{l}\longrightarrow CH_2\begin{cases}CH_2{-}CH_2{-}CH(OH)CH_3\\CH_2{-}CH_2{-}CH(OH)CH_3\end{cases}\\ \longrightarrow CH_2\begin{cases}CH_2{-}CH_2{-}C(OH)CH_3\\CH_2{-}CH_2{-}\dot{C}(OH)CH_3\end{cases}\end{array}$$

3. Cyclische Synthesen mit Hilfe metallorganischer Verbindungen. Durch Umsetzung der Dimagnesiumverbindung des 1,5-Dibrompentans mit Essigester entsteht Methylcyclohexanol. Kohlensäure reagirt unter Bildung von Cyclohexanon:

$$CH\begin{array}{l}CH_2{-}CH_2\\CH_2{-}CH_2\end{array}CO \xleftarrow{CO_2} CH_2\begin{array}{l}CH_2.CH_2.MgBr\\CH_2.CH_2.MgBr\end{array} \xrightarrow{CH_3COOCH_3} CH_2\begin{array}{l}CH_2{-}CH_2\\CH_2{-}CH_2\end{array}C\begin{array}{l}OH\\CH_3\end{array}$$

Die Synthese eines tertiären Alkohols aus einem Magnesiumalkyljodid und einem Keton (s. Bd. I) verläuft intramolecular bei der Einwirkung von Magnesium auf δ-Acetobutyljodid:

$$\begin{array}{l}CH_2.CH_2J\\ \dot{C}H_2.CH_2.COCH_3\end{array} \xrightarrow{Mg} \begin{array}{l}CH_2.CH_2\\ \dot{C}H_2.CH_2\end{array}\!\!>C\begin{array}{l}OMgJ\\CH_3\end{array}$$

4a. Intramoleculare Acetessigestercondensation. Lässt man Natrium auf Adipinsäureester einwirken, so erfolgt unter intramolecularer, der Acetessigesterbildung entsprechender Condensation die Entstehung eines cyclischen β-Ketoncarbonsäureesters:

$$\begin{array}{l}CH_2{-}CH_2{-}COOC_2H_5\\ \dot{C}H_2{-}CH_2{-}COOC_2H_5\end{array} \xrightarrow[-C_2H_5OH]{} \begin{array}{l}CH_2{-}CH{-}COOC_2H_5\\ \dot{C}H_2{-}CH_2\!>\!CO\end{array}$$

Ebenso verhalten sich die Ester der Pimelinsäuren, welche β-Ketonsäureester mit sechsgliedriger Ringkette liefern.

4b. Oxalessigestercondensation: Aus Oxalester und Glutarsäureester mit Natriumaethylat entsteht Diketopentamethylendicarbonsäureester:

$$CH_2\left\langle\begin{array}{l}CH_2CO_2C_2H_5\\CH_2CO_2C_2H_5\end{array}\right. + \begin{array}{l}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{array} \longrightarrow CH_2\left\langle\begin{array}{l}CH(CO_2C_2H_5)-CO\\CH(CO_2C_2H_5)-CO\end{array}\right.$$

Aehnlich reagieren β-substituirte Glutarsäureester, Acetondicarbonsäureester, Methylaethylketon, Dibenzylketon u. a. m. mit Oxalester und Natriumaethylat.

4c. Intramoleculare Bildung von β-Diketonen. γ-Acetylbuttersäureester wird durch Natriumaethylat zum Diketohexamethylen condensirt:

$$\begin{array}{l}CH_2-CO\ CH_3\\CH_2-CH_2-COOC_2H_5\end{array} \longrightarrow \begin{array}{l}CH_2-CO-CH_2\\CH_2-CH_2-CO\end{array}$$

Bei gleicher Behandlung liefern die ε- und ζ-Ketonsäureester extracyclische β-Diketone der Pentamethylen- und Hexamethylenreihe.

5. Cyclische Synthesen mit Malonsäureestern, Acetessigestern etc.: Bei der Einwirkung von Alkylenbromiden auf Natriummalonsäureester entstehen Cycloparaffinsäureester (W. H. Perkin jun.):

Die Reaction verläuft in drei Phasen:

$$\begin{array}{l}CH_2Br\\CH_2Br\end{array} + NaHC(CO_2C_2H_5)_2 = \begin{array}{l}CH_2CH(CO_2C_2H_5)_2 + NaBr\\CH_2Br\end{array}$$

$$\begin{array}{l}CH_2.CH(CO_2C_2H_5)_2\\CH_2Br\end{array} + NaHC(CO_2C_2H_5)_2 = \begin{array}{l}CH_2.CNa(CO_2C_2H_5)_2\\CH_2Br\end{array} + CH_2(CO_2C_2H_5)_2$$

$$\xrightarrow{-NaBr} \begin{array}{l}CH_2\\CH_2\end{array}\!\!\!>C(CO_2C_2H_5)_2$$

$$CH_2\left\langle\begin{array}{l}CH_2Br\\CH_2Br\end{array}\right. \xrightarrow{2NaHC(CO_2C_2H_5)_2} CH_2\left\langle\begin{array}{l}CH_2\\CH_2\end{array}\right\rangle C(CO_2C_2H_5)_2$$

$$\begin{array}{l}CH_2-CH_2Br\\CH_2-CH_2Br\end{array} \xrightarrow{2NaHC(CO_2C_2H_5)_2} \begin{array}{l}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{array}\!\!\!>C(CO_2C_2H_5)_2$$

Durch Einführung der Bromadditionsproducte von Olefinmono- und Olefindicarbonsäureestern an Stelle von Alkylenbromiden ist diese Reaction zur Darstellung zahlreicher Trimethylenderivate verwendet worden. Wie Malonester verhält sich auch Cyanessigester (C. 1899 II, 36, 824).

Lässt man auf 1,4-Dibrom-n-pentan Natriumacetessigester einwirken, so entsteht 1,2-Methylacetyl-pentamethylencarbonsäureester (B. **21**, 742):

$$\begin{array}{l}CH_2.CHBrCH_3\\CH_2.CH_2.Br\end{array} + 2\begin{array}{l}CHNa.CO_2C_2H_5\\CO.CH_3\end{array} = \begin{array}{l}CH_2.CH\\CH_2.CH_2\end{array}\!\!\!>C\begin{array}{l}CH_3\\CO_2C_2H_5\\COCH_3\end{array} + \begin{array}{l}CH_2CO_2C_2H_5\\COCH_3\end{array} + 2NaBr$$

Aus 1,5-Dibrompentan erhält man in analoger Weise α-Acetyl-hexamethylencarbonsäureester B. **40**, 3943).

6. Aus den Dinatriumverbindungen der Alkylendimalonsäureester nimmt Jod oder Brom das Natrium unter Ringschliessung heraus, wie Jod den Natriumacetessigester in Diacetbernsteinsäureester, den Mononatriummalonsäureester in Dimalonsäureester umwandelt. Aus den so gewonnenen Cycloparaffintetracarbonsäuren entstehen durch Abspaltung von $2CO_2$ Cycloparaffindicarbonsäuren (W. H. Perkin jun.):

$$CH_2\left\langle\begin{array}{l}CNa(CO_2C_2H_5)_2\\CNa(CO_2C_2H_5)_2\end{array}\right. \to CH_2\left\langle\begin{array}{l}C(CO_2C_2H_5)_2\\\dot{C}(CO_2C_2H_5)_2\end{array}\right. \to CH_2\left\langle\begin{array}{l}CHCO_2H\\\dot{C}HCO_2H\end{array}\right.$$

$$\begin{array}{l}CH_2-CNa(CO_2C_2H_5)_2\\\dot{C}H_2-CNa(CO_2C_2H_5)_2\end{array} \to \begin{array}{l}CH_2-C(CO_2C_2H_5)_2\\\dot{C}H_2-\dot{C}(CO_2C_2H_5)_2\end{array} \to \begin{array}{l}CH_2-CHCO_2H\\\dot{C}H_2-\dot{C}HCO_2H\end{array}$$

$$CH_2\left\langle\begin{array}{l}CH_2.CNa(CO_2C_2H_5)_2\\CH_2.CNa(CO_2C_2H_5)_2\end{array}\right. \to CH_2\left\langle\begin{array}{l}CH_2-C(CO_2C_2H_5)_2\\CH_2-\dot{C}(CO_2C_2H_5)_2\end{array}\right. \to CH_2\left\langle\begin{array}{l}CH_2-CHCO_2H\\CH_2-\dot{C}HCO_2H\end{array}\right.$$

Ebenso verhält sich die Dinatriumverbindung des $\alpha\alpha_1$-Diacetyladipinsäureesters gegen Jod.

7. Cyclische Ketonbildung. Wie die Calciumsalze der Paraffinmonocarbonsäuren bei der Destillation für sich offene Ketone liefern, so entstehen aus den Calciumsalzen einiger höherer normaler Paraffindicarbonsäuren bei der trockenen Destillation cyclische Ketone (J. Wislicenus):

$$\begin{array}{l}CH_2-CH_2-CO_2\\\dot{C}H_2-CH_2-CO_2\end{array}\!\!>Ca \;\downarrow\; \begin{array}{l}CH_2-CH_2\\\dot{C}H_2-CH_2\end{array}\!\!>CO$$

$$CH_2\left\langle\begin{array}{l}CH_2-CH_2-CO_2\\CH_2-CH_2-CO_2\end{array}\right.\!\!>Ca \;\downarrow\; CH_2\left\langle\begin{array}{l}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{array}\right.\!\!>CO$$

$$\begin{array}{l}CH_2-CH_2-CH_2-CO_2\\\dot{C}H_2-CH_2-CH_2-CO_2\end{array}\!\!>Ca \;\downarrow\; \begin{array}{l}CH_2-CH_2-CH_2\\\dot{C}H_2-CH_2-CH_2\end{array}\!\!>CO$$

$$CH_2\left\langle\begin{array}{l}CH_2-CH_2-CH_2-CO_2\\CH_2-CH_2-CH_2-CO_2\end{array}\right.\!\!>Ca \;\downarrow\; CH_2\left\langle\begin{array}{l}CH_2-CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2-CH_2\end{array}\right.\!\!>CO$$

$$\begin{array}{l}CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CO_2\\\dot{C}H_2-CH_2-CH_2-CH_2-CO_2\end{array}\!\!>Ca \;\downarrow\; \begin{array}{l}CH_2-CH_2-CH_2-CH_2\\\dot{C}H_2-CH_2-CH_2-CH_2\end{array}\!\!>CO$$

7a. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zerfallen die Anhydride der Adipin- und Pimelinsäure und deren Alkylsubstitutionsprodukte in CO_2 und cyclische Ketone (H. G. Blanc, vgl. Bd. I).

8. Aliphatische Diazoverbindungen, wie Diazomethan (Bd. I) und Diazoessigester, addiren sich an Olefinmono- und -dicarbonsäureester unter Bildung cyclischer Azoverbindungen oder Pyrazolinverbindungen, die leicht unter Abspaltung von Stickstoff in Trimethylencarbonsäuren übergehen (E. Buchner):

$$\begin{array}{c}N=N\\\diagdown\diagup\\CO_2RCH\end{array} + \begin{array}{c}CHCO_2R\\\|\\CH_2\end{array} = \begin{array}{l}N=N-CHCO_2R\\|\qquad\quad |\\CO_2RCH-CH_2\end{array} \xrightarrow{-N_2} CO_2RCH\left\langle\begin{array}{l}CHCO_2R\\|\\CH_2\end{array}\right.$$

$$\begin{array}{c}N=N\\\diagdown\diagup\\CH_2\end{array} + \begin{array}{c}CHCO_2R\\\|\\CHCO_2R\end{array} = \begin{array}{l}N=N-CHCO_2R\\|\qquad\quad |\\CH_2-CHCO_2R\end{array} \xrightarrow{-N_2} CH_2\left\langle\begin{array}{l}CHCO_2R\\|\\CHCO_2R\end{array}\right.$$

Vgl. auch die Condensation von Benzol mit Diazoessigester zu Isophenylessig- oder Norcaradiëncarbonsäureester.

I. Tri-, tetra-, penta-, hepta-, octo- und nonocarbocyclische Verbindungen.

Eine Reihe von Naturproducten stehen mit diesen Gruppen von carbocyclischen Verbindungen in naher Beziehung; vgl. Caron, Eucarvon, Pinen, Campher, Tropin, Ecgonin, Pseudopelletierin u. a. m. Es ist daher das wissenschaftliche und practische Interesse für diese Körpergruppen in letzter Zeit mehr in den Vordergrund getreten.

An dieser Stelle möge zunächst eine Zusammenstellung der physikalischen Eigenschaften der einfachsten Cycloparaffine Platz finden (B. **40**, 3981):

Name	Schmelzpunkt	Siedepunkt	D_4^0	n_D
Cyclopropan	gasförmig	ca. — 35°	—	—
Cyclobutan	flüssig	11—12°	0,7038	1,37520
Cyclopentan	»	49°	0,7635	1,40855
Cyclohexan	+ 6,4°	81°	0,7934	1,4266
Cycloheptan	— 12°	118°	0,8275	1,44521
Cyclooctan	+ 11,5°	145,3—148°	0,850	1,44777
Cyclononan	—	170—172°	0,785(?)	1,4328

Die aus den angegebenen Dichten und Brechungscoeffizienten ermittelten Molekularrefraktionen stimmen mit den theoretisch berechneten (vgl. Bd. I, Einleitung) überein. Es ergiebt sich daraus, dass bei den Cycloparaffinen die Ringschliessung keinen Einfluss auf die Molekularrefraction ausübt.

A. Trimethylengruppe.

Trimethylen [*Cyclopropan*] $\begin{matrix}CH_2\\ CH_2\end{matrix}\!>\!CH_2$ ist ein leicht verdichtbares Gas. Es entsteht aus Trimethylenbromid mit Natrium (Freund 1882), oder mit Alkohol und Zinkstaub (B. **20**, R. 706; J. pr. Ch. [2] **76**, 512). Es verbindet sich noch mit Brom, bes. bei Gegenwart von HBr-Säure, wobei hauptsächlich Trimethylenbromid $CH_2Br.CH_2.CH_2.Br$ entsteht s. C. 1900 II, 465, 1267) und mit Jodwasserstoff (Bldg. von n-Propyljodid) aber schwieriger als Propylen; in der Rothglut lagert es sich in Propylen um (B. **29**, 1297; C. 1899 I, 925; II, 287). Wasserstoff in Gegenwart von fein verteiltem Nickel reducirt es schon bei 80° zu Propan (B. **40**, 4459). Durch MnO_4K-Lösung wird Trimethylen in der Kälte nicht oxydirt (B. **21**, 1282). Ueber den Unterschied der Bildungswärmen von Trimethylen und Propylen vgl. C. 1899 II, 801. **Methyltrimethylen**, Kp. 4° (B. **28**, 22; C. 1902 I, 1277). 1,1-**Dimethyltrimethylen**, Kp. 21° (C. 1899 I, 254; 1900 II, 1069). 1,1,2- und 1,2,3-**Trimethyltrimethylen** s. B. **34**, 2856. **Vinyltrimethylen** $\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}\!>\!CHCH{=}CH_2$, Kp. 40°, D. 0,73, entsteht in eigenthümlicher Reaction bei der Einwirkung von Alkohol und Zinkstaub auf das Tetrabromhydrat des Pentaerythrits (vgl. Bd. I); durch MnO_4K wird es zu dem Glycol $\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}\!>\!CH\!-\!\begin{matrix}CHOH\\ |\\ CH_2OH\end{matrix}$ oxydirt, das durch weitere Oxydation mit verd. Salpetersäure α-Oxyglutarsäure liefert; mit Brom bildet es ein Dibromid, aus dem beim Erhitzen mit Bleioxyd Ketopentamethylen (S. 16) entsteht (B. **29**, R. 780; C. 1897 II, 696; vgl. auch C. 1898 II, 475 Anm.); mit N_2O_3 liefert es ein Pseudonitrosit, F. 145°, aus dem bei der Reduction neben dem Diamin $C_5H_8(NH_2)_2$, Kp. 180—185°, Cyclobutanon gebildet wird (B. **41**, 915). Ueber eine andere Auffassung des Vinyltrimethylens vgl. B. **40**, 3884.

Dimethylmethylentrimethylen $\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}\!>\!C{=}C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}$ (?), Kp. 70—71°, entsteht aus dem Dimethyltrimethylencarbinol beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (C. 1905 II, 403; 1909 I, 1859).

Monochlortrimethylen, Kp. 43° (B. **24**, R. 637). **Dichlortrimethylen**, Kp. 74° (B. **25**, 1954).

Aminotrimethylen $(C_3H_5)NH_2$, Kp. 49°, aus dem Trimethylencarbonsäureamid mit KOBr (C. 1901 II, 579). Mit Wasser in allen Verhältnissen

mischbar, riecht wie Propylamin. Mit salpetriger Säure liefert es unter Aufspaltung des Ringes Allylalkohol (C. 1905 I, 1704).

Trimethylenmethylamin $(C_3H_5)CH_2NH_2$, Kp. 86°, aus Trimethylencarbonsäurenitril durch Reduction erhalten, liefert mit salpetriger Säure neben Trimethylencarbinol unter Ringerweiterung Cyclobutanol (B. **40**, 4393).

Trimethylencarbinol $(C_3H_5)CH_2OH$, Kp. 123°, durch Reduction des Trimethylencarbonsäureesters mit Na und Alkohol (B. **40**, 4397). Durch conc. HBr geht es in 1,3-Dibrombutan (C. 1908 I, 818) über. **Trimethylenaethylcarbinol**, Kp. 140°, **Trimethylenisopropylcarbinol**, Kp. 151°, werden durch Reduction der entsprechenden Ketone erhalten.

Trimethylendimethylcarbinol $(C_3H_5)C(CH_3)_2OH$, Kp. 127°, entsteht durch Umsetzung von $Mg(CH_3)J$ mit Acetyltrimethylen oder Trimethylencarbonsäureester; Chlorid, Kp. 132°, Bromid, Kp. 152°. Durch Oxalsäure wird es unter Ringspaltung zu Dimethyltetramethylenoxyd $\begin{matrix} CH_2—C(CH_3)_2 \\ CH_2——CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O$ isomerisirt (B. **34**, 3887). **Trimethylendiaethylcarbinol** $(C_3H_5)C(C_2H_5)_2OH$, Kp. 158°, **Trimethylenmethylaethylcarbinol** $(C_3H_5)C(CH_3)(C_2H_5)OH$, Kp. 141° (C. 1909 I, 1859).

Trimethylenaldehyd $\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH.CHO$, Kp. 98°, durch Oxydation des Trimethylencarbinols mit Chromsäure.

Acetyltrimethylen $\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH.COCH_3$, Kp. 113°, entsteht 1. aus Acetopropylbromid durch HBr-Abspaltung mittelst KOH (C. 1898 II, 474), 2. aus Acetyltrimethylencarbonsäure (S. 9) durch Erhitzen, 3. durch Einwirkung von $Mg(CH_3)J$ auf Trimethylencyanid. Durch Mineralsäuren wird der Dreiring gespalten. Homologe Ketone s. C. 1909 I, 1859.

Trimethylencarbonsäuren (A. **284**, 197) entstehen nach den allgemeinen Methoden der Ringbildung 5, 6 und nach der nur zu Trimethylenabkömmlingen führenden Methode 8 (S. 6). Aus denjenigen Trimethylenpolycarbonsäuren, welche 2 Carboxyle mit einem Kohlenstoffatom gebunden enthalten, entstehen durch CO_2-Abspaltung die Carboxyl-ärmeren Carbonsäuren. Merkwürdige Isomerieerscheinungen (Cis- und Transformen) führt man auf die Stellung der Carboxyle auf derselben oder verschiedenen Seiten der Trimethylenringebene zurück, ähnlich wie die Isomerie der Trithioaldehyde (Bd. I).

Trimethylencarbonsäure $C_3H_5CO_2H$, F. 18°, Kp. 183°, ist isomer mit Crotonsäure, durch Brom wird der Trimethylenring gespalten unter Bildung von α, γ-Dibrombuttersäure (C. 1909 II, 1130), ihr Nitril, Kp. 118°, ist beim Destilliren von γ-Chlorbutyronitril über KOH erhalten worden; Aethylester, Kp. 134°; Chlorid, Kp. 121°; Amid, F. 124° (C. 1901 II, 579; 1902 I, 913); Anilid, F. 112°.

trans-**Phenyltrimethylen-2-carbonsäure** $C_6H_5CH\!<\!\begin{matrix} CH-COOH \\ | \\ CH_2 \end{matrix}$, F. 105°, wurde nach Bildungsweise 8, S. 6 durch Anlagerung von Diazoessigester an Styrol (s. d.) erhalten. Sie konnte zur cistrans-Trimethylen-1,2-dicarbonsäure abgebaut werden (B. **36**, 3784).

2,2-**Dimethyltrimethylencarbonsäure** $(CH_3)_2C\!<\!\begin{matrix} CHCOOH \\ CH_2 \end{matrix}$, $Kp._{10}$ 100°, von starkem Buttersäuregeruch. Der Ester, $Kp._{15}$ 90°, bildet sich durch Abspaltung von HBr aus dem 3,3-Dimethyl-γ-brombuttersäureester (C. 1907 II, 897).

Trimethylen-1,1-dicarbonsäure (*Vinaconsäure*) $\begin{matrix}CH_2\\ \dot{C}H_2\end{matrix}\!\!>C(CO_2H)_2$, F. 140° (s. Methode 5, S. 5). Mit BrH geht letztere in Bromaethylmalonsäure $BrCH_2CH_2.CH(CO_2H)_2$ über, sie addirt auch Brom (B. **18**, 3314), aber durch NO_3H, MnO_4K, wie durch nascirenden Wasserstoff wird sie nicht verändert (B. **23**, 704; **28**, 8). Mit Na-Malonsäureester condensirt sich der Ester der Vinaconsäure zu Butantetracarbonsäureester, verhält sich hierbei also analog wie die α, β-Olefincarbonsäureester (vgl. Bd. I u. B. **28**, R. 464). Ueber die Constitution der Vinaconsäure und der homologen **Methylvinaconsäure** s. A. **294**, 89. 1,1-**Cyantrimethylencarbonsäure** F. 149°, aus Natriumcyanessigester und Aethylenbromid (C. 1899 II, 824). **Acetyltrimethylencarbonsäureester** $\begin{matrix}CH_2\\ \dot{C}H_2\end{matrix}\!\!>C<\begin{matrix}COCH_3\\ COOC_2H_5\end{matrix}$, Kp. 195°, aus Natriumacetessigester und Aethylenbromid (B. **17**, 1440).

Trimethylen-1,2-dicarbonsäure ist in 2 isomeren Modifikationen bekannt, die man als cis- und cistrans- oder trans-Form unterscheidet (A. **245**, 128):

CO_2H CO_2H	CO_2H H
$\dot{C}$———$\dot{C}$	$\dot{C}$———$\dot{C}$
$\dot{H}\diagdown CH_2\diagup\dot{H}$	$\dot{H}\diagdown CH_2\diagup\dot{C}O_2H$
Γ-cis Form	Γ-cistrans Form

cis-**Trimethylen-1,2-dicarbonsäure,** F. 139°, Anhydrid, F. 59°, entsteht aus Trimethyl-1,2-tri- und -1,2-tetracarbonsäure durch Erhitzen, cistrans-**Trimethylen-1,2-dicarbonsäure,** F. 175°, entsteht auch aus Monobromglutarsäureester mit alkohol. Kalilauge (C. 1900 I, 284). Sie konnte ebenso wie die unten beschriebene cistrans-Trimethylen-1,2,3,-tricarbonsäure mit Hilfe ihres Chininsalzes in zwei optisch aktive Componenten zerlegt werden (B. **38**, 3112). Ihr Methylester, Kp. etwa 210°, entsteht aus Acryldiazoessigester nach Bildungsweise 8, S. 6, neben Glutaconsäureester und aus Fumarsäureester mit Diazomethan (B. **27**, 1888; **28**, R. 290).

cis-**Phenyl**-trans-2,3-**trimethylendicarbonsäure** $C_6H_5CH<\begin{matrix}CHCOOH\\ \dot{C}HCOOH\end{matrix}$, F. 175°, Anhydrid, F. 134°, entsteht aus α-Brombenzylidenbismalonester mit alkoholischem Ammoniak oder durch Addition von Diazoessigester an Zimmtsäureester (B. **36**, 3774; J. pr. Ch. [2] **75**, 490).

Trimethylen-1,2-tricarbonsäure $CH_2<\begin{matrix}C(CO_2H)_2\\ \dot{C}HCO_2H\end{matrix}$, F. 187° unter Zersetzung. Ihr Aethylester, Kp. 276°, entsteht aus αβ-Dibrompropionsäureester (B. **17**, 1187) und aus α-Bromacrylsäureester mit Na-Malonsäureester nach Bildungsweise 5 (S. 5) (B. **20**, R. 140, 258).

Sym. **Trimethylen-1,2,3-tricarbonsäure** $CO_2HCH<\begin{matrix}CHCO_2H\\ \dot{C}HCO_2H\end{matrix}$, cis-Form F. 150—153°, cistrans-Form F. 220°. Anhydrid, F. 187°, Kp. 265°. Die cis-Säure entsteht aus der 1,2,3-Tetracarbonsäure (B. **17**, 1652), die cistrans-Säure aus Fumarsäurediazoessigester (B. **23**, 2583); letztere Säure wird ferner bei der Oxydation der Isophenylessig- oder Norcaradiëncarbonsäure (S. 6) mit MnO_4K erhalten (B. **34**, 995). **Alkyltrimethylentricarbonsäuren** s. B. **27**, 868.

Trimethylen-1,2-tetracarbonsäure $CH_2<\begin{matrix}C(CO_2H)_2\\ \dot{C}(CO_2H)_2\end{matrix}$ geht bei 200° in das Anhydrid der cis-1,2-Dicarbonsäure über. Ihr Aethylester, F. 43°, $Kp._{12}$ 187°, entsteht nach Bildungsweise 6, S. 5 (B. **23**, R. 241).

Trimethylen-1,2,3-tetracarbonsäure $(CO_2H)_2C<\begin{matrix}CHCO_2H\\ \dot{C}HCO_2H\end{matrix}$ geht bei 95° bis 100° in cis-1,2,3-Tricarbonsäure über. Ihr Aethylester, Kp. 246°, entsteht

aus Dibrombernsteinsäureester nach Bildungsweise 5, S. 5. cis-1,2-trans-1,3-Säure zersetzt sich bei 196—198° (B. **28**, R. 290).

1,1-**Dimethyltrimethylen-2,3-dicarbonsäure**, *Caronsre.* $(CH_3)_2C\langle{}^{CHCO_2H}_{CHCO_2H}$ trans-Form, F. 213°, geht beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in die cis-Form, F. 176°, über; das Anhydrid der cis-Form schmilzt bei 55°. Die Caronsäuren entstehen durch Oxydation mit MnO_4K aus Caron (s. Terpenketone), welches daher einen Trimethylenring enthält. Synthetisch sind die Caronsäuren aus α-Brom-ββ-dimethylglutarsäureester mit alkoholischem Kali gewonnen worden (C. 1899 I, 522), durch Erwärmen mit Bromwasserstoffsäure werden die Caronsäuren leicht in Terebinsäure (s. d.) umgelagert. Erwärmt man $\alpha\alpha_1$-Dibrom-ββ-dimethylglutarsäureester mit alkohol. Kali, so entsteht **Aethoxycaronsäure** $(CH_3)_2C\langle{}^{C(OC_2H_5)CO_2H}_{CHCO_2H}$, F. 138° (C. 1901 II, 110).

Als 1,2-**Dimethyltrimethylen-1,2-dicarbonsäure**, F. 154°, wird die Säure aufgefasst, deren Ester aus Oxytrimethylbernsteinsäureester mit PCl_5 erhalten wurde (C. 1908 I, 627).

1,1-**Dialkyl-2,3-dicyantrimethylen-2,3-dicarbonsäuren** sind in Form ihrer Imide, der allgemeinen Formel: ${}^{R}_{R_1}\rangle C\langle{}^{C(CN)-CO}_{C(CN)-CO}\rangle NH$, in beträchtlicher Zahl aus den entsprechenden Dialkyldicyandibromglutarimiden erhalten worden (C. 1899 II, 439; 1901 I, 57).

Trimethylentricyantricarbonsäureester ${}^{ROCOC(CN)}_{ROCOC(CN)}\rangle C\langle{}^{CN}_{COOR}$, F. 119°, bildet sich bei der Einwirkung von Brom oder Jod auf Na-Cyanessigester in Aether; er gibt bei der Verseifung Trimethylentetra- und weiterhin -1,2,3-tricarbonsäure (B. **33**, 2979).

Methylcyclopropendicarbonsäure $CH_3CH\langle{}^{C(CO_2H)}_{C(CO_2H)}$, F. 200°, s. B. **26**, 750; **34**, 1993.

B. Tetramethylengruppe.

Zur Gewinnung der Tetramethylenverbindungen fanden die Ringschliessungsmethoden 1, 5 und 6 Verwendung (S. 4, 5).

Tetramethylen, Cyclobutan ${}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}$, Kp. 11—12°, D_4^0 0,7038, wird durch Reduction des Cyclobutens mit Nickel und Wasserstoff bei 100° erhalten; bei höherer Temperatur entsteht daneben unter Ringspaltung Butan. Es besitzt einen sehr schwachen Geruch und brennt mit leuchtender Flamme. In der Kälte ist es gegen Brom und conc. Jodwasserstoffsäure beständig.

Methyltetramethylen ${}^{CH_2-CHCH_3}_{CH_2-CH_2}$, Kp. 39—42°, nach Methode 1, S. 4.

Cyclobuten ${}^{CH_2-CH}_{CH_2-CH}$, leicht verdichtbares Gas vom Kp. 1,5—2°, D_4^0 0,733, entsteht neben dem $\Delta^{1,3}$ Butadien bei der trockenen Destillation des Cyclobutyltrimethylammoniumhydroxyds. Es addirt Brom unter Bildung des 1,2-**Dibromcyclobutans**, $Kp._{24}$ 69°, F. —2°, das mit KOH unter HBr-Abspaltung in das **Bromcyclobuten** ${}^{CH_2-CBr}_{CH_2-CH}$ übergeht. Stechend riechendes Oel vom Kp. 92°, giebt bei der Oxydation Bernsteinsäure. Vom Bromcyclobuten ausgehend wurde eine Anzahl von Bromsubstitutionsproducten des Cyclobutans dargestellt. So vereinigt es sich mit HBr zum 1,1-**Dibromcyclobutan** (I) Kp. 158°, mit Brom zum 1,1,2-**Tribromcyclobutan** (II) $Kp._{19}$

109°. Dieses liefert mit alkoholischem KOH 1,2-**Dibromcyclobuten** (III) Kp. 155°, das sich durch grosse Polymerisationsfähigkeit auszeichnet. Mit MnO_4K wird es zu Bernsteinsäure oxydirt. Es verbindet sich mit Brom zum 1,2-**Tetrabromcyclobutan** (IV) F. 126°, aus dem durch weitere Bromirung das **Pentabromcyclobutan** $C_4H_3Br_5$, $Kp._{19}$ 175—185°, und das durch hervorragende Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnete **Hexabromcyclobutan** $C_4H_2Br_6$, F. 186,5° entsteht (B. **40**, 3979).

$$\begin{array}{ccccccccc} & & \text{(I)} & & \text{(II)} & & \text{(III)} & & \text{(IV)} \\ \begin{array}{l} CH_2{-}CBr \\ \dot{C}H_2{-}\ddot{C}H \end{array} & \longrightarrow & \begin{array}{l} CH_2{-}CBr_2 \\ \dot{C}H_2{-}\dot{C}H_2 \end{array} & & \begin{array}{l} CH_2{-}CBr_2 \\ \dot{C}H_2{-}\dot{C}HBr \end{array} & \longrightarrow & \begin{array}{l} CH_2{-}CBr \\ \dot{C}H_2{-}\ddot{C}Br \end{array} & \longrightarrow & \begin{array}{l} CH_2{-}CBr_2 \\ \dot{C}H_2{-}\dot{C}Br_2 \end{array} \end{array}$$

Als **Dimethylmethylentetramethylen** $\begin{array}{l} CH_2{-}C{=}C(CH_3)_2 \\ \dot{C}H_2{-}\dot{C}H_2 \end{array}$, Kp. 100—102°, wird der Kohlenwasserstoff angesehen, der aus dem Bromid des Dimethyltetramethylencarbinol durch Abspaltung von HBr entsteht. Bei der Reduction mit HJ geht es unter Isomerisation in das 1,3-Dimethylpentamethylen über.

Oxytetramethylen, Cyclobutanol C_4H_7OH, Kp. 123°, aus Amidotetramethylen mit salpetriger Säure und bei der Electrolyse des tetramethylencarbonsauren Kaliums (B. **40**, 2594, 4962). **Amidotetramethylen** $C_4H_7.NH_2$, Kp. 81°, entsteht aus dem Amid der Tetramethylencarbonsäure mit Brom und Alkali (B. **40**, 4745).

Tetramethylen-methylamin $\begin{array}{l} CH_2.CH.CH_2NH_2 \\ \dot{C}H_2.\dot{C}H_2 \end{array}$, Kp. 110°, aus dem Tetramethylencyanid durch Reduction, giebt mit salpetriger Säure ein Gemisch von Tetramethylencarbinol $C_4H_7.CH_2OH$ und Cyclopentanol $C_5H_9.OH$ (C. 1903 I, 828).

Tetramethylencarbinol $C_4H_7.CH_2OH$, Kp. 142°, durch Reduction des Tetramethylencarbonsäureesters mit Natrium und Alkohol; Bromid Kp. 137° —139° (B. **40**, 4959).

Tetramethylen-methylcarbinol $C_4H_7.CH(OH)CH_3$, Kp. 144°, aus Tetramethylenmethylketon durch Reduction.

Tetramethylen-dimethyl- und **diaethylcarbinol** Kp. 147° und 188°, entstehen durch Einwirkung von $Mg(CH_3)J$ und $Mg(C_2H_5)J$ auf Tetramethylencarbonsäureester (C. 1905 II, 761; 1908 II, 1342).

Tetramethylen-diaethylglycol $[C_4H_7C(OH)C_2H_5]_2$, F. 95°, aus dem Tetramethylenaethylketon durch Reduction.

Ketotetramethylen, Cyclobutanon $\begin{array}{l} CH_2{-}CO \\ \dot{C}H_2{-}\dot{C}H_2 \end{array}$, Kp. 99°, $D_0{}^0$ 0,9548, entsteht 1. durch Einwirkung von Brom und Alkali auf α-Bromtetramethylencarbonsäureamid, 2. beim Kochen von 1,1-Dibrombutan mit Bleioxyd und Wasser. Durch Salpetersäure wird es zu Bernsteinsäure oxydirt (C. 1908 I, 123).

Tetramethylen-methyl- und **-aethylketon,** Kp. 135° und 145°, aus dem Carbonsäurechlorid mit Zinkalkylen (B. **25**, R. 371) oder dem Amid mit $Mg(CH_3)J$ (B. **41**, 2431). **Ditetramethylenketon** $(C_4H_7)_2CO$, Kp. 205°, aus dem Kalksalz der Carbonsäure.

Dimethyl- und **Diaethyl-tetramethylenketon** $\begin{array}{l} C_2H_5CH{-}CO \\ \dot{C}H_2{-}\dot{C}HC_2H_5 \end{array}$, F. 45° bis 120° und 160—165°. Diese Constitution wird Substanzen zugeschrieben, welche bei der Destillation der Ba-Salze von α,α_1-Dimethyl- und Diaethylglutarsäure erhalten wurden (C. 1897 II, 342).

1,3-Dimethyl-2,4-diketotetramethylen $\begin{matrix} CH_3CH-CO \\ \dot{C}O-\dot{C}HCH_3 \end{matrix}$, F. 135°, durch Verseifen und CO_2-Abspaltung aus dem zugehörigen Carbonsäureester beim Kochen mit Barytwasser.

1,1,3,3-Tetramethyl-2,4-diketotetramethylen $\begin{matrix} (CH_3)_2C-CO \\ \dot{C}O-\dot{C}(CH_3)_2 \end{matrix}$, F. 116°, wird durch Abspaltung von Salzsäure aus Isobutyrylchlorid, sowie durch Einwirkung von molekularem Silber auf Bromisobutyrylbromid erhalten. In beiden Fällen ist zunächst die Bildung von Dimethylketen (s. Bd. I) anzunehmen, das sich leicht zum Tetramethyl-2,4-diketotetramethylen polymerisirt. Es erinnert im Geruch zugleich an Menthol und Campher und teilt mit diesen Verbindungen die grosse Flüchtigkeit. Dioxim, F. 281° (B. **39**, 970).

Tetramethylencarbonsäure $C_4H_7CO_2H$, Kp. 194°, riecht fettsäureähnlich und entsteht aus der 1,1-Dicarbonsäure; giebt bei der Reduction mit HJ unter Aufspaltung des Ringes n-Valeriansäure (C. 1908 II, 1342). Aethylester, Kp. 160°; Chlorid, Kp. 142°; Anhydrid, Kp. 160°; Amid, F. 130°; Nitril, Kp. 150° (B. **21**, 2692; C. 1899 II, 824).

Tetramethylen-1,1-dicarbonsäure schmilzt bei 155°, wobei sie in die Monocarbonsäure übergeht. Ihr Aethylester, Kp. 224°, entsteht nach Methode 5, S. 5; Nitrilester, Kp. 214°, aus Trimethylenbromid und Natriumcyanessigester (C. 1899 II, 824; 1905 II, 761).

cis-**Tetramethylen-1,2-dicarbonsäure,** F 137°, entsteht aus der Tetracarbonsäure. Anhydrid, F. 77°, Kp. 271° (B. **26**, 2243). Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 190° entsteht die trans-Säure, F. 131° (B. **27**, R. 734). Durch Bromiren mit Br und P wird 1,2-Dibromtetramethylendicarbonsäure gebildet, deren Ester durch Behandlung mit Alkohol und Jodkalium in den Ester der **Cyclobutendicarbonsäure** $\begin{matrix} CH_2-CCO_2H \\ \dot{C}H_2-\ddot{C}CO_2H \end{matrix}$, F. 178° u. Z., übergeführt wird, welche leicht ein Anhydrid liefert (J. Ch. Soc. **65**, 950).

Tetramethylen-1,3-dicarbonsäure, cis-Form, F. 136°, Anhydrid, F. 51°, trans-Form, F. 171°, sind aus den Einwirkungsproducten von Formaldehyd auf Malonsäureester, sowie aus α-Chlorpropionsäureester mit Natriumalkoholat gewonnen worden (C. 1898 II, 29). Sie entsteht ferner beim Kochen von β-Methoxymethylmalonester mit conc. HCl unter Abspaltung von 2 Molecülen Methylalkohol, durch Verseifung und CO_2-Abspaltung aus dem zunächst gebildeten Tetracarbonester (C. 1909 I, 152):

$$\begin{matrix} CH_3O-CH_2-CH(COOR)_2 \\ + \\ (ROCO)_2CH-CH_2-OCH_3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2-C(COOR)_2 \\ | \quad\quad | \\ (ROCO)_2C-CH_2 \end{matrix}$$

Tetramethylen-1,2-tetracarbonsäure, F. 145—150°, wobei sie in die cis-1,2-Dicarbonsäure übergeht. Ihr Ester entsteht nach Methode 6, S. 5.

Diacetyltetramethylendicarbonsäureester entsteht nach Methode 6, S. 5. (B. **19**, 2048).

Ketotetramethylentricarbonester wie:

$$\begin{matrix} CO-CHCOOR \\ | \quad\quad | \\ ROCOCH-C\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{COOR} \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CO-C\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{COOR} \\ | \quad\quad | \\ ROCOCH-C\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{COOR} \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CO-C\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{COOR} \\ | \quad\quad | \\ ROCOCH-C\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{COOR} \end{matrix}$$

entstehen durch Condensation von Na-Malonester, bez. Methyl- oder Aethylmalonester mit Citraconester in alkoholischer Lösung, indem wahrscheinlich

die zunächst entstehenden Tetracarbonester mit offener Kette *cyclische Acetessigestercondensation* (S. 5) erleiden. Durch Verseifen mit Salzsäure werden aus obigen Substanzen 2 Carboxaethylgruppen abgespalten und es entstehen folgende 1-**Ketotetramethylen-3-carbonsäuren** (B. **33**, 3751):

$$\begin{matrix} CO-CH_2 \\ CH_2-C\langle^{CH_3}_{COOH} \end{matrix} \quad \begin{matrix} CO-CHCH_3 \\ CH_2-C\langle^{CH_3}_{COOH} \end{matrix} \quad \begin{matrix} CO-CHC_2H_5 \\ CH_2-C\langle^{CH_3}_{COOH}. \end{matrix}$$

1,3-**Dimethyl-2,4-diketo-tetramethylencarbonsäureester** $\begin{matrix} CH_3 \\ CO-C-COOC_2H_5 \\ CH_3CH-CO \end{matrix}$, F. 133—135°, wurde durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf sym. Dimethylacetondicarbonsäureester erhalten. Durch Alkalien wird der Ring leicht wieder aufgespalten (B. **40**, 1604).

Als **Diaethyldiketo-tetramethylendicarbonsäureester** $\begin{matrix} C_2H_5 \\ CO-C-COOC_2H_5 \\ C_2H_5OCO.C-CO \\ C_2H_5 \end{matrix}$, Kp.$_0$ ca. 113—116°, ist der dimere Aethylketencarbonsäureester zu betrachten. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck wird er unter Rückbildung desselben entpolymerisirt. Durch Anilin wird das Molecül ebenfalls gespalten unter Bildung des Aethylmalonestersäureanilids (B. **42**, 4908).

Tetramethylen-1,3-diglyoxylsäure $\begin{matrix} CO_2HCOCH.CH_2 \\ CH_2CH.CO.CO_2H \end{matrix}$, F. 240°, entsteht durch Condensation von Brenztraubensäure und Paraformaldehyd mit conc. Schwefelsäure; sie wird durch Erhitzen mit Alkalien in Aethylen und Oxalsäure zerlegt, mit conc. SO_4H_2 in ein Dilacton übergeführt (B. **29**, 2273).

Durch Polymerisation von Olefin- und Acetylencarbonsäuren entstehen zuweilen Substanzen mit viergliedrigem C-Ring:

Diphenyltetramethylendicarbonsäure, α-*Truxillsre* $\begin{matrix} C_6H_5CH-CHCOOH \\ C_6H_5CH-CHCOOH \end{matrix}$, F. 275°, bildet sich aus Zimmtsäure (s. d.) durch Belichten (B. **35**, 2908, 4128) und findet sich unter den Nebenalkaloïden des *Cocaïns* (s. d.); durch Destillation wird sie wieder in 2 Mol. Zimmtsäure gespalten.

Diphenyltetrendicarbonsäure $\begin{matrix} C_6H_5C{=}CCOOH \\ C_6H_5C{=}CCOOH \end{matrix}$, F. 259°, entsteht durch Polymerisation von Phenylpropiolsäure beim Erhitzen oder mittels $POCl_3$; bildet leicht ein Anhydrid und Imid (B. **35**, 1407).

$$\underset{\text{Pinsäure}}{\begin{matrix} CO_2H.CH\ C(CH_3)_2 \\ CH_2.CHCH_2CO_2H \end{matrix}} \text{ und } \underset{\text{Norpinsäure}}{\begin{matrix} CO_2H.CH\ .C(CH_3)_2 \\ CH_2.CHCO_2H \end{matrix}}$$ sind Abbauproducte des *Pinens* (s. Terpene), in welchem demgemäss ein Tetramethylenring, der sog. *Piceanring*, angenommen wird.

C. Pentacarbocyclische Verbindungen.

Die Zahl der bekannten pentacarbocyclischen Verbindungen ist weit grösser als die der tri- und tetracarbocyclischen Verbindungen, sie leiten sich theils vom Cyclopentan oder Pentamethylen, theils von Cyclopenten ab; Cyclopentadiën findet sich im Vorlauf des Rohbenzols aus Steinkohlentheer. Pentamethylene sind neben Hexamethylenen auch aus den Naphtenen des kaukasischen Petroleums gewonnen worden; auch werden

Hexamethylene durch Erhitzen für sich oder mit HJ-Säure unter Druck z. Th. in die isomeren Pentamethylenderivate umgewandelt (vgl. A. **324**, 1 ff.); Cyclopentan und Abkömmlinge desselben hat man ausserdem nicht nur nach den ringsynthetischen Methoden S. 4, 5 und 6 erhalten, sondern auch aus hexacarbocyclischen Ringorthodiketonen durch intramoleculare Atomverschiebung, s. u. Chlordiketopentamethylen. Wir werden der letzteren Reaction bei dem Abbau aromatischer Substanzen (S. 48) wieder begegnen. In ähnlicher Weise sind aus dem Hexaoxybenzol merkwürdige Pentamethylenabkömmlinge erhalten worden: die Krokonsäure und die Leukonsäure, die später bei dem Hexaoxybenzol abgehandelt werden.

Der Campher, der sich leicht in aromatische Substanzen umwandeln lässt und einen fünfgliedrigen Kohlenstoffring, den sog. *Camphoceanring*, enthält, liefert bei verschiedenen Reactionen Pentamethylenderivate, z. B. das Campherphoron, die Camphersäure, die Campholensäure, die Campholytsäure u. a. m. Der Campher und seine cyclischen Umwandlungsproducte werden erst im Anschluss an die Terpene bei den hydroaromatischen Verbindungen nach den Benzolderivaten abgehandelt.

1. **Kohlenwasserstoffe. Pentamethylen,** *R-Penten, Cyclo-Pentan* $CH_2\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}$, Kp. 50°, aus Pentamethylenjodür durch Reduction. **Methylpentamethylen,** Kp. 70°, ist in dem sog. Hexanaphten aus kaukasischem Petroleum enthalten (C. 1898 II, 412, 576); synthetisch wird es aus 1,5-Dibromhexan, ferner vom Methylcyclopentanon, sowie aus dem tert.-Methylcyclopentanol (S. 16) aus gewonnen (C. 1899 I, 1211; B. **35**, 2686). 1,2-**Methylaethylcyclopentan,** Kp. 124°. 1,3-**Dimethylpentamethylen,** Kp. 93°, aus dem entsprechenden Keton gewonnen, ist optisch-inactiv; dagegen wird aus dem Jodid des 1,3-Dimethyl-tert.-cyclopentanols (S. 16) durch Reduction ein *optisch actives* 1,3-Dimethylcyclopentan, Kp. 91°, $[\alpha]_D$ 1,78°, und ebenso aus 1,3-Aethylmethylcyclopentanol ein 1,3-**Methylaethylcyclopentan,** Kp. 121°, $[\alpha]_D$ 4,34° erhalten (B. **35**, 2678). 1,2-**Diphenylpentamethylen,** F. 47°, und 1,2,3,4-**Tetraphenylpentamethylen** aus Anhydroaceton- und Anhydrodibenzylketon-benzil s. C. 1901 II, 407, 1310. **Triphenylmethyl-** und **Triphenyldimethylpentamethylen** aus den entsprechenden cyclischen Pinakonen (s. C. 1903 I, 568).

Dipentamethenyl, Dicyclopentyl $C_5H_9.C_5H_9$, Kp. 190°, aus Pentamethenylbromür mit Natrium (C. 1899 II, 367).

Cyclopenten $CH\langle{}^{CH\,-CH_2}_{CH_2\;\;CH_2}$, Kp. 45°, aus Pentamethylenjodür oder Bromür mit Kali oder aus Cyclopentanol mit P_2O_5 (C. 1899 II, 367), liefert bei der Einwirkung von Ozon ein Ozonid $C_5H_8O_3$, das mit Wasser unter Bildung von Glutardialdehyd zerfällt (B. **41**, 1701). **Perchlorcyclopenten** C_5Cl_8, F. 41°, Kp. 283°, aus Hexachlorcyclopentenon (S. 17) mit PCl_5 (B. **23**, 2214). **Methylcyclopenten** $CH\langle{}^{CH\,\cdot\,CHCH_3}_{CH_2\;\;CH_2}$, Kp. 70°, $[\alpha]_D$ 59,07°, entsteht aus 3-Methylcyclopentanol mittelst Chlorzink oder Oxalsäure, sowie aus dem Jodid mit KOH; bei der Oxydation wird es in α-Methylglutarsäure gespalten, was ebenso wie die optische Activität die angenommene Formel beweist (B. **26**, 775; **35**, 2491). Isomer mit dem Methylcyclopenten ist das **Methylencyclopentan** ${}^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2}\rangle C{=}CH_2$, Kp. 78—81°, durchdringend lauchartig riechende

Flüssigkeit. Es entsteht durch CO_2-Abspaltung aus der Cyclopentenessigsäure (s. d.); Nitrosochlorid, F. 81°. Liefert bei der Oxydation mit MnO_4K ein Glycol, F. 40°, und Cyclopentanon (A. **347**, 325). In ähnlicher Weise wurde das 1-**Methyl-3-methylencyclopentan** $\begin{matrix} CH_2{=}C{-}CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}\!\!>CH.CH_3$ aus Methylcyclopentenessigsäure dargestellt. Es wird durch Oxydation zu 1,3-Methylcyclopentanon gespalten (B. **34**, 3950; C. 1902 I, 1222). Es ist ebenso, wie das Methylcyclopenten optisch activ; auffallend ist die im Vergleich zu den entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffen sehr starke optische Activität der ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit Fünfringen. **Aethylidencyclopentan** $\begin{matrix} CH_2{-}CH_2 \\ CH_2{-}CH_2 \end{matrix}\!\!>C{:}CHCH_3$, Kp. 114°, **Isopropylidencyclopentan** $\begin{matrix} CH_2{-}CH_2 \\ CH_2{-}CH_2 \end{matrix}\!\!>C{:}C\!\!<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$ Kp. 136°, aus Cyclopentenisobuttersäure unter Verschiebung der Doppelbindung. Durch alkoholische Schwefelsäure wird es zum Δ^1-Isopropylcyclopenten isomerisirt (A. **353**, 307).

Cyclopentadiën, *Pentol* (vgl. B. **22**, 916) $CH_2\!\!<\!\!\begin{matrix} CH{=}CH \\ CH{=}CH \end{matrix}$, Kp. 41°, im Vorlauf des Rohbenzols aus Steinkohlentheer enthalten, ist eine farblose Flüssigkeit, die sowohl von Alkalien als von Säuren heftig angegriffen wird; reducirt ammoniakalische Silberlösung. Es polymerisirt sich bei gewöhnlicher Temperatur bald zu einer dimolecularen Verbindung, Dicyclopentadiën $(C_5H_6)_2$, $Kp._{35}$ 88°, das bei 170° unter theilweiser Rückbildung von Cyclopentadiën siedet, viel beständiger ist als das Monomoleculare und in seinem Verhalten an die Terpene erinnert (B. **39**, 1492; C. 1906 II, 1403). Beim Erhitzen unter Druck wird das einfache sowohl, als das dimere Cyclopentadiën in ein höhermoleculares Polymeres umgewandelt, das ebenfalls wieder zum einfachen Cyclopentadiën spaltbar ist (B. **35**, 4151).

Die H-Atome der CH_2-Gruppe des Cyclopentadiëns haben ähnliche Reactionsfähigkeit wie in der Gruppe $.CO.CH_2.CO.$ (s. Bd. I): Mit Kalium liefert es in Benzollösung das sehr reactive Cyclopentadiënkalium, das CO_2 unter Bildung eines Kaliumsalzes der Biscyclopentadiëncarbonsäure $(C_5H_5.COOH)_2$, F. 210° u. Z., Dimethylester, F. 85°, absorbirt. Mit Oxalester condensirt sich Cyclopentadiën mittelst Natriumaethylat zu Cyclopentadiënoxalester $C_5H_5.COCOOC_2H_5$; mit N_2O_3 entsteht ein Isonitrosoderivat. Mit Aldehyden und Ketonen bilden sich unter dem Einfluss von Natriumalkoholat gefärbte Kohlenwasserstoffe, welche von dem hypothetischen einfachsten Vertreter $\begin{matrix} CH{=}CH \\ CH{=}CH \end{matrix}\!\!>C{=}CH_2$ abgeleitet als Fulvene bezeichnet werden z. B. **Dimethylfulven** $C_5H_4{:}C(CH_3)_2$, $Kp._{11}$ 46°, **Methylaethylfulven** $C_5H_4{:}C(CH_3)C_2H_5$, Kp. 185°, orangefarbene Oele, **Diphenylfulven** $C_5H_4{:}C(C_6H_5)_2$, tiefrothe Prismen, F. 82°; weitere Fulvene s. A. **348**, 1. Die Fulvene absorbiren, wie auch das Cyclopentadiën selber den Luftsauerstoff unter Bildung von Peroxyden z. B. $[C_5H_4{:}C(CH_3)_2]O_4$ (B. **33**, 666; **34**, 68, 2933).

Cyclopentadiën vereinigt sich mit Chinonen in molecularem Verhältnis zu beständigen Verbindungen; Cyclopentadiënchinon $C_{11}H_{10}O_2$, gelbgrüne Blättchen vom F. 78° (A. **348**, 31). Mit 1 und 2 Mol. der Halogenwasserstoffsäuren und Halogene liefert Cyclopentadiën Additionsproducte wie: Monchlorcyclopenten C_5H_7Cl, $Kp._{40}$ 50°, Trichlorcyclopentan $C_5H_7Cl_3$, Kp. 196°, Tetrachlorcyclopentan $C_5H_6Cl_4$, $Kp._{15}$ 94°; das Monochlorcyclopenten giebt mit Anilin: Anilinocyclopenten $C_5H_7.NHC_6H_5$, $Kp._{25}$ 153°, mit Piperidin: Piperidinocyclopenten $C_5H_7.NC_5H_{10}$, $Kp._{23}$ 94—96° (B. **33**, 3348). Durch Addition von 2 Br an die *conjugirten* Doppel-

bindungen des Cyclopentadiëns (Thiele) entstehen 2 stereoisomere 1,4-Dibromide $\begin{matrix} CH-CHBr \\ \dot{C}H-CHBr \end{matrix} > CH_2$, ein festes und ein flüssiges, die durch Oxydation 2 stereoisomere $\alpha\alpha_1$-Dibromglutarsäuren liefern (A. **314**, 296). **Methylaethylcyclopentadiën** s. S. 20.

1,2,4-**Triphenyl-** und 1,2,3,4-**Tetraphenylcyclopentadiën**, F. 149° u. 177°, sowie **Triphenylmethyl-** und **Triphenyldimethylcyclopentadiën**, F. 163° u. 128°, entstehen aus den entsprechenden cyclischen Pinakonen durch $2H_2O$-Abspaltung (C. 1898 II, 924; 1903 I, 568; B. **36**, 933).

2. Alkohole. Cyclopentanol C_5H_9OH, Kp. 139°. Chlorür, Kp. 115°; Bromür, Kp. 137°; Jodür, Kp. 164°; Amin, Kp. 107° (A. **275**, 322). 3-**Methylcyclopentanol** $HOCH\langle\begin{matrix} CH_2-CHCH_3 \\ CH_2-\dot{C}H_2 \end{matrix}$, $Kp._{12}$ 49°; Amin, $Kp._{12}$ 42° (B. **25**, 3519; **26**, 775). Beide Alkohole wurden durch Reduction der entsprechenden Ketone erhalten. 2-**Methylcyclopentanol**, Kp. 148°, aus Methylcyclopentenon (S. 17). 1- oder tert.-**Methylcyclopentanol**, F. 30°, Kp. 136°, entsteht aus dem entsprechenden Amin, Kp. 144°, das durch Reduction aus dem Nitrirungsproducte des Methylpentamethylens gewonnen wird, ferner aus Cyclopentanon mit CH_3MgJ, sowie auch durch direkte Synthese aus δ-Acetobutyljodid mit Mg (S. 4 und B. **35**, 2684; C. 1899 I,1212).

1,3-**Dimethyl-tert.-cyclopentanol**, $Kp._{94}$ 89°, ist aus 1-Methyl-3-cyclopentanon mit CH_3MgJ erhalten worden (B. **34**, 3950).

Pentamethylenglycol $C_5H_8(OH)_2$, F. 49°, $Kp._{12}$ 127°, aus dem Dibromid des Cyclopentens (C. 1899 II, 367). Eine Reihe weiterer Glycole der Pentamethylenreihe sind durch intramoleculare Pinakonbildung (vgl. S. 4) aus 1,5-Diketonen durch Reduction erhalten worden (vgl. C. 1901, II, 406; 1903 I, 588 u. a. O.).

Pentamethylencarbinol $C_5H_9CH_2OH$, Kp. 162°, aus Cyclopentylmagnesiumchlorid und Trioxymethylen, sowie durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das **Pentamethylenmethylamin** $C_5H_9CH_2NH_2$, Kp. 139—145°, neben dem durch eine eigenthümliche Ringerweiterung entstandenen Cyclohexanol (s. d.) (A. **353**, 325; B. **41**, 2629).

1-**Isopropylcyclopentan**-1,6-**diol** $\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ \dot{C}H_2-CH_2 \end{matrix} > C(OH)-C(OH)\langle\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$, F. 62°, $Kp._{14}$ 108°, entsteht durch Einwirkung von CH_3MgJ auf α-Oxycyclopentancarbonsäureester (S. 20). Beim Erwärmen mit verd. SO_4H_2 oder Oxalsäure erleidet das Pinakon ausserordentlich leicht die Pinakolinumlagerung (Bd. I), wobei unter Verschiebung einer Methylengruppe und Erweiterung des Ringes 2,2-Dimethylcyclohexanon gebildet wird (A. **376**, 152):

$$\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ \dot{C}H_2-CH_2 \end{matrix} > C(OH)\cdot C(OH)\langle\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rightarrow CH_2\langle\begin{matrix} CH_2-CO \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} > C\langle\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}.$$

3. Ring-**Ketone.** Die aus den Calciumsalzen und den Anhydriden der Adipinsäure, und der alkylirten Adipinsäuren nach Methode 7 und 7a, S. 6, erhaltenen cyclischen Ketone bildeten das Ausgangsmaterial für die Bereitung der entsprechenden Alkohole, aus denen alsdann die gesättigten und ungesättigten pentacarbocyclischen Kohlenwasserstoffe erhalten wurden. Die Oxime dieser Ketone geben mit conc. Schwefelsäure infolge Beckmann-scher Umlagerung δ-Lactame (s. Bd. I).

Adipinketon [*Cyclopentanon*], *Ketopentamethylen* $CO\langle\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ CH_2-\dot{C}H_2 \end{matrix}$, Kp. 130°, findet sich in den *Holzölen* (B. **31**, 1885) und entsteht auch aus

2-Ketopentamethylencarbonsäureester (S. 21) durch Ketonspaltung. Es riecht pfeffermünzähnlich und liefert bei der Oxydation n-Glutarsäure. Oxim, F. 120° (A. **275**, 312). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 180° liefert es unter theilweiser Enolisirung Cyclopentenolacetat, Kp. 156—158°. Mit Benzaldehyd condensirt sich das Adipinketon sehr leicht zu einer Mono- und Dibenzalverbindung $C_6H_5CH:(C_5H_6O)$ und $C_6H_5CH:(C_5H_4O):CHC_6H_5$ B. **29**, 1601, 1836; **36**, 1499; C. 1908, I, 637). Mit salpetriger Säure entsteht Diisonitrosocyclopentanon $HON:(C_5H_4O):NOH$, F. 215° (C. 1909 II, 1549). Durch Natriumaethylat werden 2 und 3 Mol. des Cyclopentanons condensirt unter Bildung von Cyclopentanpentanon $(C_5H_6O):(C_5H_8)$, $Kp._{12}$ 118°, und Cyclodipentanpentanon $(C_5H_8):(C_5H_4O):(C_5H_8)$, F. 77°, $Kp._{12}$ 190° (B. **29**, 2962). 3-**Methylcyclopentanon** $CO\langle{}^{CH_2-CHCH_3}_{CH_2-CH_2}$, Kp. 142°, ist optisch activ $[\alpha]_D$ 135,9° (B. **35**, 2489), riecht wie Campherphoron (s. d.), das zu den Cyclopentenonen gehört, aber erst im Anschluss an den Campher abgehandelt wird. Das Oxim des Methylcyclopentanons wird durch P_2O_5 zum Nitril der Hexylensäure C_5H_9CN aufgespalten; daneben entsteht β-Methylpyridin (C. 1899 II, 947); vgl. das ähnliche Verhalten anderer cyclischer Ketone. Ein 2-**Methylcyclopentanon,** welches ebenfalls bei 142—144° siedet, ist aus α-Methyladipinsäure erhalten worden (B. **29**, R. 1115). 2,5-**Dimethyl-cyclopentanon,** Kp. 146°, aus $\alpha\alpha_1$-Dimethyladipinsäure (B. **29**, 403). 2,3,3-**Trimethylcyclopentanon** aus α, β, β-Trimethyladipinsäure steht in Beziehung zur Camphersäure (B. **33**, 54). Eine weitere grosse Zahl von Homologen des Cyclopentanons wurden nach Bildungsweise 7a, S. 6 aus den Anhydriden der alkylirten Adipinsäuren dargestellt (C. 1908 II, 776).

1,3-**Dimethyl-4,5-diphenylcyclopentanon** $^{C_6H_5.CH-CH(CH_3)}_{C_6H_5.CH-CH(CH_3)}\rangle CO$, F. 122°, entsteht durch Reduction des Dimethylanhydroacetonbenzils (s. u.) mit HJ und P. Als Zwischenproduct erhält man das 1,3-**Dimethyl-4,5-diphenyl-Δ^4-cyclopentenon,** F. 122° (C. 1905 I, 172).

Methylcyclopentenon $CH_3.C\langle{}^{CO-CH_2}_{CH-CH_2}$, Kp. 157°, findet sich im Holzöl. Oxim, F. 128° (B. **27**, 1538).

Phenylcyclopentenon $C_6H_5C\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH-CO}$, F. 84°, aus Phenacylaceton (s. d.) mit verd. Natronlauge. Oxim, F. 147° (B. **41**, 194).

Diphenylcyclopentenolon, *Anhydroacetonbenzil* $^{C_6H_5C=\!=\!=CH-}_{C_6H_5C(OH).CH_2}\rangle CO$, F. 149°, aus Benzil (s. d.) und Aceton. Durch Condensation des Benzil mit anderen Ketonen wie Methylaethylketon, Dibenzylketon sind noch mehrere solcher Ketonalkohole der Cyclopentenreihe dargestellt worden; aus Benzil und Laevulinsäure (Bd. I) entsteht in analoger Weise eine **Diphenylcyclopentenolonessigsäure,** *Anhydrobenzillaevulinsäure* (C. 1899 II, 1051; 1901 II, 1310; 1903 I, 569). Ein isomeres Diphenylcyclopentenolon $^{C_6H_5CH-CH_2}_{C_6H_5C=C(OH)}\rangle CO$, F. 176°, erhält man durch Einwirkung von conc. SO_4H_2 auf Dibenzalaceton. Durch Kaliumpermanganat wird es zu Benzil und Desylessigsäure (s. d.) oxydirt; mit Jodwasserstoffsäure werden beide isomeren Verbindungen zum 1,2-Diphenylcyclopentan reducirt (B. **37**, 1133).

Hexachlorcyclopentenone $^{CCl_2.CCl_2}_{CCl=CCl}\rangle CO$, F. 28°, $Kp._{80}$ 156°, und $^{CCl.CCl_2}_{CCl\,CCl_2}\rangle CO$, F. 92°, $Kp._{75}$ 148°, entstehen durch Oxydation mit CrO_3 aus

den entsprechenden α-Oxysäuren, die aus Benzolderivaten wie o-Amidophenol und Brenzcatechin erhalten werden (S. 47), (B. **24**, 926; **25**, 2697); Einwirkung von NH_3 auf diese Ketone s. C. 1898 I, 607.

1,2-**Diketopentamethylen** $\begin{matrix}CO-CH_2\\ CO-CH_2\end{matrix}\!\!>CH_2$, F. 56°, entsteht durch Ketonspaltung des 1,2-Diketopentamethylen-3,5-dicarbonesters (S. 21). Das Diketon hat saure Eigenschaften; entsprechend der desmotropen Formel eines Cyclopentenolons $\begin{matrix}CO-\!\!-\!\!-CH_2\\ C(OH)=CH\end{matrix}\!\!>CH_2$ bildet es Salze und reagirt mit Acetylchlorid, Benzoylchlorid und Phenylcyanat (B. **35**, 3201).

Chlor wirkt auf Diketopentamethylen leicht ein unter Bildung von 3-**Chlor-1,2-diketopentamethylen**, F. 139°. Gechlorte 1,2-Diketopentamethylene entstehen auch analog den gechlorten Cyclopentenonen (S. 17) aus Benzolderivaten, wie Phenol und Chloranilsäure. Aus chloranilsaurem Kalium mit Chlor und Wasser entsteht **Trichlortriketo-pentamethylen** $\begin{matrix}CO.CCl_2-\\ CO.CHCl\end{matrix}\!\!>CO$, F. 125° (B. **25**, 848). Vom Resorcin ausgehend wurde das **Tetrachlordiketo-R-penten** $\begin{matrix}CCl-CO\\ \|\\ CCl-CO\end{matrix}\!\!>CCl_2$, F. 75°, Kp.$_{27}$ 148°, gewonnen (vgl. S. 48) (B. **24**, 916; **25**, 2225). Die primären Spaltungsproducte der bei diesen Reactionen als Ausgangsmaterial dienenden Benzolderivate sind häufig gechlorte Ketonsäuren, z. B. in dem letztgenannten Falle aus Resorcin die Säure $CCl_3.CO.CCl:CClCCl_2COOH$, Perchloracetylcrotonsäure, deren Ringschluss zu Ketopentamethylenen dann durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure bewerkstelligt wird (B. **26**, 513). In ähnlicher Weise ist es gelungen, die durch Bromiren von Laevulinsäure erhältliche β,δ-Dibromlaevulinsäure $CH_2Br.CO\,CHBr.CH_2.COOH$ durch Behandeln mit rauch. Schwefelsäure in zwei **Dibromdiketo-R-pentene** $\begin{matrix}CBr-CO\\ \|\\ CH-CO\end{matrix}\!\!>CHBr$, F. 99°, und $\begin{matrix}CH-CO\\ \|\\ CH-CO\end{matrix}\!\!>CBr_2$, F. 137°, überzuführen (A. **294**, 183).

Methyltriketopentamethylen $CO\!\!<\!\!\begin{matrix}CH(CH_3)-CO\\ CH_2-\!\!-\!\!-\!\!-CO\end{matrix}$, F. 118°, aus Oxalester und Methylaethylketon nach Bildungsweise 4b (S. 5) (B. **39**, 1336). Analog entsteht aus dem Dibenzylketon das

Diphenyltriketopentamethylen, *Oxalyldibenzylketon* $CO\!\!<\!\!\begin{matrix}CH(C_6H_5)-CO\\ CH(C_6H_5)-CO\end{matrix}$, F. 139°. Beim Erhitzen lagert es sich in Isoxalyldibenzylketon, das Lakton einer acyclischen Säure um (B. **27**, 1353; A. **284**, 245).

Pentaketopentamethylen ist die Leukonsäure (s. d.), die durch Oxydation aus Krokonsäure (s. d.) entsteht. Beide Verbindungen werden im Anschluss an die Rhodizonsäure bei den Oxybenzochinonen abgehandelt.

4. **Aldehyde und extracyclische Ketone.** **Cyclopentanaldehyd** C_5H_9CHO, durchdringend nach Valeraldehyd riechendes Oel, wurde durch Einwirkung von verd. SO_4H_2 auf das Methylencyclopentanglycol (s. d.) erhalten. Semicarbazon, F. 123°.

Δ^1-**Cyclopentenaldehyd** $\begin{matrix}CH_2-CH\\ CH_3-CH_2\end{matrix}\!\!>C.CHO$, rasch veränderliche, im Geruch an Benzaldehyd erinnernde Flüssigkeit, entsteht leicht durch Condensation des Dialdehyds der Adipinsäure (Bd. I), sowie aus dem Nitrosochlorid des Methylencyclopentans durch HCl-Entziehung und Spaltung des zunächst gebildeten Oxims mit verd. Säuren (A. **347**, 327).

1-**Methyl-2-acetylpentamethylen** $C_5H_8(CH_3)(COCH_3)$, Kp. 170°, aus seiner Carbonsäure (S. 22).

Acetyl-Δ¹-cyclopenten $\begin{matrix}CH_2-CH\\ \dot{C}H_2-CH_2\end{matrix}\!\!>\!C.COCH_3$, Kp. 173—174°, riecht ausgesprochen nach Benzaldehyd, sein Oxim, F. 91°, entsteht durch HCl-Abspaltung aus dem Nitrosochlorid des Aethylidencyclopentans.

1-**Methyl-2-acetyl-Δ¹-cyclopenten** $\begin{matrix}CH_2-C(CH_3)\\ \dot{C}H_2-CH_2\end{matrix}\!\!>\!C.COCH_3$, Kp. 191°, Oxim, F. 85°, entsteht aus dem ε-Diketononan durch Na-Aethylat. Es liefert bei der Oxydation mit MnO_4K γ-Acetylbuttersäure. Auf der Zwischenbildung eines 1,6-Diketons beruht wahrscheinlich auch die Entstehung des

Pentamethylacetylcyclopentens, $\begin{matrix}(CH_3)_2C-CH_2\\ (CH_3)_2\dot{C}-C(COCH_3)\end{matrix}\!\!>\!CCH_3$, Kp. 210—230°, bei der Reduction des Mesityloxyds (Bd. I, C. 1897 II, 579). Ueber ähnliche Ringschlüsse von 1,6-Diketonen zu Cyclopentenderivaten vgl. C. 1899 I, 21; 1909 I, 1752.

1-**Acetylcyclopentanon** $\begin{matrix}CH_2-CO\\ \dot{C}H_2-CH_2\end{matrix}\!\!>\!CHCOCH_3$, Kp.$_8$ 75°, nach Bildungsweise 4c, S. 5 aus ε Ketooenanthylsäure. Durch Erwärmen mit alkoholischem Natriumaethylat wird der Ring leicht wieder aufgespalten (C. 1909 II, 119).

Durch Addition von Cyclopentanon an Benzalacetophenon mittelst alkoholischer Natronlauge entsteht das Diketon: $\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ \dot{C}H_2-CO\end{matrix}\!\!>\!CH.CH\!<\!\begin{matrix}C_6H_5\\ CH_2COC_6H_5\end{matrix}$ (B. **35**, 1445).

5. **Carbonsäuren. Cyclopentancarbonsäure**, Kp. 214°, riecht unangenehm schweissartig; 2-**Methylcyclopentancarbonsäure**, Kp. 219°. 2,5-**Dimethylcyclopentancarbonsäure**, 3 stereoisomere Formen: F. 75—77°, F. 26—30° und F. 49—50°:

$$\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ \dot{C}H_2.CH_2\end{matrix}\!\!>\!CHCOOH \qquad \begin{matrix}CH_2.CH(CH_3)\\ \dot{C}H_2.CH_2\end{matrix}\!\!>\!CHCOOH \qquad \begin{matrix}CH_2.CH(CH_3)\\ \dot{C}H_2.CH(CH_3)\end{matrix}\!\!>\!CHCOOH.$$

Diese Säuren sind aus den cyclischen Malonestern:

$$\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ \dot{C}H_2.CH_2\end{matrix}\!\!>\!C(COOR)_2 \qquad \begin{matrix}CH_2.CH(CH_3)\\ \dot{C}H_2.CH_2\end{matrix}\!\!>\!C(COOR)_2 \qquad \begin{matrix}CH_2.CH(CH_3)\\ \dot{C}H_2.CH(CH_3)\end{matrix}\!\!>\!C(COOR)_2$$

gewonnen worden, die aus den entsprechenden Alkylendibromiden nach Methode 5 (S. 5) erhalten werden (B. **26**, 2246; **27**, 1228; **34**, 2565). Die Cyclopentancarbonsäure ist auch aus dem Chlorcyclopentan mit Magnesium und CO_2, sowie aus der entsprechenden α-Oxysäure, die 2-Methylcyclopentancarbonsäure aus der entsprechenden α-Acetylcarbonsäure dargestellt worden (S. 5).

3-**Methylcyclopentancarbonsäure**, Kp.$_{15}$ 116°, $[\alpha]_D$ —5,89°, entsteht aus dem Jodid des 3-Methylcyclopentanols mit Magnesium und CO_2 (B. **35**, 2690). Isomer mit ihr ist die Cyclopentanessigsäure $C_5H_9.CH_2COOH$, welche aus dem Condensationsproducte von Jodcyclopentan mit Na-Malonester durch Abbau entsteht (B. **29**, 1907), vgl. S. 20.

Cyclopentan-1,2-dicarbonsäure ist in zwei Modificationen bekannt, von denen die cis-Form ein Anhydrid bildet, sie entsteht aus der nach Methode 6, S. 5, sowie aus Trimethylenbromid und Natriummalonester erhaltenen Cyclopentan-1,2-tetracarbonsäure beim Erhitzen (B. **18**, 3246; C. 1901 II, 1264). Die in ähnlicher Weise gewonnene 1,3-Cyclopentantetracarbonsäure giebt beim Erhitzen die cis-**Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure**, F. 121° (*Anhydrid*, F. 161°), welche beim Erhitzen mit Salzsäure z. Th. in die trans-Säure, F. 88°, umgelagert wird (C. 1898 II, 770).

Cyclopentan-1,2,4-tricarbonsäure $C_5H_7(COOH)_3$ wird durch Spaltung des 1,2,4-**Cyclopentanhexacarbonsäureesters** erhalten, der aus dem Dinatriumsalz des Pentan-1,3,5-hexacarbonsäureesters mit Brom nach Methode 6 (S. 5) entsteht (C. 1900 I, 802).

Cyclopentencarbonsäure $C_5H_7.COOH$, F. 120°, aus dem entsprechenden Aldehyd (S. 18) mit Ag_2O (C. 1898 II, 761).

Cyclopenten-1,2-dicarbonsäure $CH_2\langle{}^{CH_2-CCOOH}_{CH_2-\ddot{C}COOH}$, F. 178°, entsteht aus α,α_1-Dibrompimelinsäure mittelst Natriumalkoholat (vgl. auch S. 5), sowie aus der durch Bromiren von Cyclopentandicarbonsäure erhaltenen 1,2-Dibromcyclopentan-1,2-dicarbonsäure durch Behandlung mit Alkohol und Jodkalium. Die Säure addirt leicht 2Br; durch Schmelzen mit Kali wird sie zu Adipinsäure gespalten (B. **28**, 655).

Biscyclopentadiëncarbonsäure wurde oben beim Cyclopentadiën erwähnt.

Cyclopentanessigsäure $C_5H_9CH_2COOH$, Kp. 226—230°, wurde auch (vgl. S. 19) durch Umsetzung von Cyclopentanolessigester mit HBr und Reduction der entstehenden Verbindung dargestellt. Amid, F. 145° (A. **353**, 304).

Eine Reihe von α,β-ungesättigten Säuren wurden durch Wasserabspaltung aus den unten besprochenen Oxysäuren erhalten. **Cyclopentenessigsäure** $(C_5H_8):CHCOOH$, F. 52°, $Kp._{13}$ 128—130°; **Methylcyclopentenessigsäure** $(CH_3C_5H_7):CHCOOH$, $Kp._{11}$ 128°; **Cyclopentenpropionsäure** $(C_5H_8):C\langle{}^{CH_3}_{COOH}$, F. 108°. Bei der trockenen Destillation gehen diese Säuren unter Verlust von CO_2 in Cyclopentenkohlenwasserstoffe mit semicyclischer Doppelbindung über, s. Methylencyclopentan (S. 14) (A. **365**, 273; C. 1902 I, 1222). Auf kernsynthetischem Wege, aus Laevulinsäureester mit Natriumalkoholat ist eine **Methylcyclopentadiëncarbonpropionsäure** $CH_2\langle{}^{C(CH_3)=CH}_{C(COOH):CCH_2CH_2COOH}$ (?) gewonnen worden, welche bei 218° unter CO_2-Entwicklung schmilzt und dabei zunächst **Methylcyclopentadiënpropionsäure** $C_5H_4(CH_3)(CH_2CH_2COOH)$, F. 65°, und weiterhin **Methylaethylcyclopentadiën** $C_5H_4(CH_3)(CH_2CH_3)$, Kp. 135°, bildet; diese Substanzen gleichen in ihrem Verhalten dem Cyclopentadiën (S. 15) (B. **36**, 944).

Camphersäure, 1-Methyl-2-dimethylcyclopentan-1,3-dicarbonsäure, wird bei dem Campher (s. d.) abgehandelt.

6. Alkoholcarbonsäuren.

α-Oxycyclopentancarbonsäure $\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}\rangle C\langle{}^{CO_2H}_{OH}$, F. 103°, aus Cyclopentanon, CNH und Salzsäure (A. **275**, 333), liefert durch Reduction die Pentamethylencarbonsäure. 1-**Methyl-α-amidocyclopentancarbonsäure** $CH_3.C_5H_8(NH_2)COOH$, F. 299° (B. **39**, 1728). **Hexachlor-α-oxycyclopentencarbonsäure** $\begin{matrix}CCl_2-CCl_2\\CCl=CCl\end{matrix}\rangle C\langle{}^{CO_2H}_{OH}$ entsteht aus dem gechlorten Cyclohexen-1,2-diketon mit Natriumcarbonat oder Natriumacetat. Durch Erhitzen wandelt sie sich in eine isomere Säure um (B. **23**, 824). Beide Säuren liefern mit Wasser gekocht *Perchlorindon* (s. d.) (A. **272**, 243). **Trichlorcyclopentendioxycarbonsäure** $\begin{matrix}C(OH)-CCl_2\\CCl-CH_2\end{matrix}\rangle C\langle{}^{CO_2H}_{OH}$ entsteht durch Einwirkung von Chlor auf eine alkalische Phenollösung (B. **22**, 2827).

1,1-**Cyclopentanolessigester** $\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}\rangle C\langle{}^{OH}_{CH_2COOC_2H_5}$, $Kp._{11}$ 105 bis 107°, durch Condensation von Cyclopentanon und Bromessigester mittelst Zink erhalten. Ebenso entsteht 3-**Methyl-1,1-cyclopentanolessigester** CH_3.

$C_5H_7(OH)(CH_2COOC_2H_5)$, Kp.$_{11}$ 90—92°, 1,1-**Cyclopentanolpropionsäureester** $C_5H_8(OH)CH(CH_3)COOC_2H_5$, 1,1-**Cyclopentanolisobuttersäureester** $C_5H_8(OH)C(CH_3)_2COOC_2H_5$, Kp.$_{11}$ 108—113°.

7. Ketoncarbonsäuren.

2-**Ketopentamethylen-carbonsäureester** $\begin{matrix}CH_2.CH(CO_2R)\\ \dot{C}H_2.CH_2\end{matrix}\!\!>CO$, aus Adipinsäureester nach Methode 4a, S. 4; der Ester kann als carbocyclischer Abkömmling des Acetessigesters aufgefasst werden, zeigt daher die typischen Reactionen desselben (Bd. I): mit Natriumalkoholat und Jodmethyl liefert er 1-**Methyl-2-ketopentamethylencarbonsäureester**, Kp.$_{22}$ 108°, durch Ketonspaltung: Ketopentamethylen, durch Säurespaltung wird Adipinsäure regenerirt, mit Amylnitrit und Natriumaethylat entsteht α-Oximidoadipinsäureester. 4-**Methyl-2-ketopentamethylencarbonsäureester** aus β-Methyladipinsäureester (A. **317**, 27 ff.; C. 1908 I, 1169).

Ketopentamethylen-3,4-dicarbonsäure $CO<\begin{matrix}CH_2.CHCO_2H\\ CH_2.\dot{C}HCO_2H\end{matrix}$, Kp. 189°, wird durch Condensation von Aconitsäureester und Na-Malonester mit darauffolgendem Abbau erhalten (B. **26**, 373).

Ketopentamethylen-2,3-dicarbonsäureester $CH_2<\begin{matrix}CO—CHCOOC_2H_5\\ CH_2—\dot{C}HCOOC_2H_5\end{matrix}$, Kp.$_{18}$ 166°, wurde aus dem Butan-1,2,4-tricarbonsäureester nach Bildungsweise 4a, S. 4 gewonnen. Beim Verseifen geht er unter Abspaltung von CO_2 in die **Ketopentamethylen-3-carbonsäure** $CH_2<\begin{matrix}CO—CH_2\\ CH_2—\dot{C}H.COOH\end{matrix}$, F. 65°, über (C. 1908 II, 1781). Eine **Phenylketopentamethylendicarbonsäure** wurde durch Condensation des 2-Phenyl-1,3,4-butantricarbonsäureesters dargestellt (A. **315**, 219).

Ein aus Dimethylbutantricarbonester durch Condensation mittelst Natrium und Jodmethyl erhaltener **Trimethylketopentamethylendicarbonester** enthält vielleicht eine ähnliche Atomgruppirung wie die *Camphersäure* (C. 1900 II, 332).

1-**Imino-2-cyancyclopentan** $\begin{matrix}CH_2—CH(CN)\\ \dot{C}H_2—CH_2\end{matrix}\!\!>C{=}NH$, F. 147°, entsteht durch intramoleculare Condensation des Adipinsäuredinitrils mit Natriumaethylat. Aehnlich erhält man den 2-**Imino-3-cyancyclopentan-1-carbonsäureester** $\begin{matrix}CH_2—CH(CN)\\ \dot{C}H_2—CH(CO_2R)\end{matrix}\!\!>C{=}NH$, F. 119,5°, durch Einwirkung von Natriumcyanessigester auf 1,1-Cyantrimethylencarbonsäureester (s. S. 9), wobei als Zwischenproduct der α,α$_1$-Dicyanadipinsäureester anzunehmen ist. Durch Behandeln mit Säuren erhält man nach einander den 3-**Cyan-2-ketopentamethylencarbonsäureester**, Kp.$_{18}$ 172—174°, das **Cyancyclopentanon** $\begin{matrix}CH_2—CH(CN)\\ \dot{C}H_2—CH_2\end{matrix}\!\!>CO$, Kp. 229°, und endlich das Cyclopentanon (C. 1909 II, 14).

Mehrere 1,2-Diketopentamethylencarbonsäuren sind nach Methode 4b S. 5) durch Condensation von Oxalester mit Estern der Glutarsäurereihe und ähnlicher Säuren dargestellt worden z. B.:

1,2-**Diketopentamethylen-3,5-dicarbonester** $\begin{matrix}CO.CH(CO_2R)\\ \dot{C}O.CH(CO_2R)\end{matrix}\!\!>CH_2$ (B. **35**, 3206) und die entsprechenden in 4-Stellung methylirten und phenylirten Ester. Interessant ist der Ester der 4,4-**Dimethyl-1,2-diketopentamethylen-3,5-dicarbonsäure** $\begin{matrix}CO.CH(CO_2H)\\ \dot{C}O.CH(CO_2H)\end{matrix}\!\!>C(CH_3)_2$, welche stufenweise unter Ersatz der Ketosauerstoffatome durch H-Atome in *Apocamphersäure* oder Dimethylpentamethylendicarbonsäure übergeführt worden ist (A. **368**, 126).

— Durch ähnliche Synthesen entsteht ferner aus Oxal- und Tricarballylsäureester: 1,2-**Diketopentamethylen**-3,4,5-**tricarbonsäureester**, aus Oxal- und Acetondicarbonsäureester: 1,2,4-**Triketopentamethylen**-3,5-**dicarbonsäureester** (C. 1897 II, 892; B. **29**, R. 1117).

2-**Methyl**-1-**acetylpentamethylencarbonsäureester** $\begin{matrix} CH_2.CH(CH_3) \\ CH_2.CH_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} COCH_3 \\ COOR \end{matrix}$, nach Methode 5 (S. 5) erhalten, ist ein extracyclischer Ketoncarbonsäureester (B. **21**, 742).

Als besondere Gruppe seien einige Substanzen erwähnt, bei denen ein fünfgliedriger Ring noch einen dreigliedrigen in sich schliesst, sog. Bicyclopentane: Durch Condensation von $\alpha\alpha_1$-Dibrom-β-dimethylglutarsäureester mit Na-Malonester entsteht unter Zwischenbildung eines Dimethyltrimethylendicarbonmalonesters **Dimethylketobicyclopentantricarbonester**:

$$\begin{matrix} & COOR \\ (CH_3)_2C< & \begin{matrix} CHBr \\ CHBr \end{matrix} \\ & COOR \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} & COOR \\ (CH_3)_2C< & \begin{matrix} C - CH(COOR)_2 \\ CH \end{matrix} \\ & COOR \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} & COOR \\ (CH_3)_2C< & \begin{matrix} C - CH.COOR \\ C \quad CO \end{matrix} \\ & COOR \end{matrix};$$

der Tricarbonsäureester wird durch graduelle Abspaltung von 2 COOR in **Dimethylketobicyclopentan-di- und -monocarbonsäure**

$$(CH_3)_2C< \begin{matrix} C(COOH).CH(COOH) \\ CH ——— CO \end{matrix} \quad \text{und} \quad (CH_3)_2C< \begin{matrix} C(COOH).CH_2 \\ CH ——— CO \end{matrix} \quad \text{umgewandelt.}$$

In letzterer Säure wird durch Reduction der Trimethylenring gesprengt unter Bildung von 2-**Dimethyl**-4-**ketopentamethylencarbonsäure** (B. **35**, 2126; B. **42**, 2770).

D. Heptacarbocyclische Verbindungen.

Die hierher gehörigen Substanzen haben durch ihre Beziehungen zu Alkaloïden und Terpenen, sowie zu der sog. Isophenylessigsäure in letzter Zeit erhöhte Bedeutung erhalten. Bemerkenswerth ist der vielfach leicht erfolgende Uebergang von heptacarbocyclischen Verbindungen in Benzolderivate. Synthetisch sind die meisten Suberanderivate vom Suberon aus erhalten worden (vgl. A. **275**, 356).

Suberan, *Heptamethylen, Cycloheptan* $\begin{matrix} CH_2.CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2.CH_2 \end{matrix} > CH_2$, Kp. 117°, F. —12°, $d_4{}^0$ 0,8275, entsteht durch Reduction von Suberylbromid oder -jodid. Durch Brom und Aluminiumbromid wird das Suberan in Pentabromtoluol (s. d.), durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in Methylcyclohexan oder Hexahydrotoluol übergeführt (B. **27**, R. 47).

Aethylsuberan $C_7H_{13}.C_2H_5$, Kp. 163°, aus Zinkaethyl und Suberylbromid; aus 2 Mol. Suberylbromid und Natrium entsteht **Disuberyl** $C_7H_{13}.C_7H_{13}$, Kp. 291° (A. **327**, 70).

Suberen, *Cyclohepten* $\begin{matrix} CH.CH_2.CH_2 \\ CH.CH_2.CH_2 \end{matrix} > CH_2$, Kp. 114°, wird aus Suberyljodid mit alkohol. Kali, sowie aus Suberylamin durch Ueberführung mit Suberyltrimethylammoniumhydroxyd und Destillation des letzteren gewonnen (A. **317**, 218); vereinigt sich mit Brom zu einem Dibromid.

Δ^1-**Methylsuberen** $\begin{matrix} CH_2.CH_2.CH \\ CH_2.CH_2.CH_2 \end{matrix} > CCH_3$, Kp. 138°, entsteht aus dem Methylsuberol beim Erwärmen mit Kaliumbisulfat; bei der Oxydation mit MnO_4K liefert es ε-Acetylcapronsäure. Nitrosochlorid, F. 106° (A. **345**, 139). Isomer mit diesem Kohlenwasserstoff ist das

Methylencycloheptan $\begin{matrix}CH_2.CH_2.CH_2\\ CH_2.CH_2.CH_2\end{matrix}\!\!>\!C{=}CH_2$, Kp. 139°, durch Destillation der Suberenessigsäure erhalten; Nitrosochlorid, F. 81°; MnO_4K oxydirt zunächst zum Glycol (C_6H_{12}):C(OH)CH_2OH, F. 50°, das bei weiterer Einwirkung in die Oxysuberancarbonsäure und in Suberon übergeführt wird (A. **345**, 146).

Cycloheptadiën, *Heptamethylenterpen, Hydrotropiliden* $\begin{matrix}CH{:}CH.CH_2\\ CH{:}CH.CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH_2$, Kp. 121°, wird durch Destillation der quaternären Ammoniumbasen gewonnen, die bei der erschöpfenden Methylirung der verschiedenen, theils auf synthetischem Wege, theils durch Abbau des Tropins erhaltenen Aminocycloheptene (s. u.) entstehen. Es verbindet sich mit Brom zu einem 1,4-Dibromid, welches beim Erhitzen mit Chinolin unter Abspaltung von 2HBr

Cycloheptatriën, *Tropiliden* $\begin{matrix}CH.CH{:}CH\\ CH.CH{:}CH\end{matrix}\!\!>\!CH_2$, Kp. 116°, ergibt (A. **317**, 204); das Dibromid des letzteren geht beim Erhitzen mit HBr-Säure auf 100° in Benzylbromid über (B. **31**, 1544).

Suberylalkohol, *Cycloheptanol* C_7H_{13}.OH, Kp. 184°, bildet sich neben Suberylpinakon bei der Reduction von Suberon mit Na und Alkohol; durch energische Reduction mit HJ-Säure wird der Suberylalkohol in Hexahydrotoluol umgewandelt (B. **30**, 1216). Chlorid, Kp. 174°; Bromid, Kp_{40} 101°; Jodid, D_{15} 1,572; **Suberylamin** $C_7H_{13}.NH_2$, Kp. 169°, wird durch Reduction von Suberonoxim, sowie aus Suberancarbonsäureamid mit KOBr erhalten (B. **26**, R. 813; A. **317**, 219).

Methylsuberol (C_6H_{12}):C(OH)CH_3, Kp. 183—185°, aus Suberon mit $Mg(CH_3)J$.

Cycloheptenolaethylaether $C_7H_{11}.OC_2H_5$, Kp. 174°, entsteht aus Suberendibromid (S. 22) mit alkohol. Kali.

Suberylmethylamin $(C_7H_{13}).CH_2NH_2$, Kp. 193—195°, entsteht aus dem Amid der Suberanessigsäure mit Brom und Alkali. Durch Einwirkung von salpetriger Säure erhält man neben Suberylcarbinol Azelaol (S. 26) (A. **353**, 327).

Δ^2-Aminocyclohepten $\begin{matrix}CH_2.CH_2.CH_2\\ CH_2.CH:CH\end{matrix}\!\!>\!CH.NH_2$, Kp. 166°, aus Δ^2-Cycloheptencarbonsäureamid mit KOBr, giebt beim Methyliren **Δ^2-Dimethylaminocyclohepten** $C_7H_{11}.N(CH_3)_2$, Kp. 188°, das auch aus Suberendibromid (s. o.) mit Dimethylamin entsteht und stellungsisomer ist mit den beiden als Δ^3- und Δ^4-Dimethylaminocyclohepten aufzufassenden Methyltropanen, welche aus den Abbauproducten des Alkaloïds Tropin entstehen (A. **317**, 204 ff.).

Suberon [*Cycloheptanon*] $\begin{matrix}CH_2{-}CH_2{-}CH_2\\ CH_2{-}CH_2{-}CH_2\end{matrix}\!\!>\!CO$, Kp. 180°, riecht pfeffermünzartig. Es entsteht durch Destillation von suberinsaurem Calcium. Bei der Oxydation geht es in Pimelinsäure über. Es condensirt sich ähnlich wie Adipinketon (S. 17) mit Benzaldehyd: Dibenzalvbdg., F. 108° (B. **29**, 1600). Suberonoxim C_7H_{12}(NOH), F. 23°, Kp. 230°, wird durch conc. Schwefelsäure in ζ-Heptolactam (s. Bd. I) umgelagert. Semicarbazon F. 164°.

Δ^1-Methylsuberenon $\begin{matrix}CH_2.CH_2.CO\\ CH_2.CH_2.CH\end{matrix}\!\!>\!C.CH_3$, Kp. 200—205°. Sein Oxim wurde aus dem Nitrosochlorid des Δ^1-Methylsuberens durch Abspaltung von Salzsäure erhalten (A. **345**, 145).

Suberanaldehyd $\begin{matrix}CH_2.CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2.CH_2\end{matrix}>CH-CHO$, intensiv nach Benzaldehyd riechendes Oel, entsteht aus dem Glycol des Methylencycloheptans (S. 23) durch Einwirkung von verd. Schwefelsäure (A. **345**, 149).

Δ¹-Suberenaldehyd $\begin{matrix}CH_2.CH_2.CH\\CH_2.CH_2.CH_2\end{matrix}>C.CHO$, Semicarbazon, F. 204°, riecht ebenfalls stark nach Benzaldehyd. Es wurde aus dem Nitrosochlorid des Methylensuberans durch HCl-Entziehung und Spaltung des entstandenen Oxims mit Säuren dargestellt. Durch Silberoxyd wird es zur Suberancarbonsäure (s. u.) oxydirt.

Suberancarbonsäure, *Cycloheptancarbonsäure* $C_7H_{13}CO_2H$, $Kp._{15}$ 139°, Amid, F. 195°, ist synthetisch aus der **Suberan-1,1-dicarbonsäure** gewonnen worden, deren Ester in geringer Ausbeute aus Hexamethylenbromid und Natriummalonsäureester entsteht (B. **27**, R. 735). Ferner wird die Suberancarbonsäure aus Suberylbromid mit Magnesium und CO_2 in Aether, sowie durch Reduction aus den verschiedenen Cyclo-hepten-, -heptadiën- und -heptatriëncarbonsäuren erhalten. Mit Brom und Phosphor liefert sie α-**Bromsuberancarbonsäure,** F. 93°, welche durch HBr-Abspaltung in

Δ¹-Cycloheptencarbonsäure, *Suberencarbonsäure* $C_7H_{11}COOH$, F. 52°, Amid: F. 126°, übergeht. Diese Säure wird auch durch Erwärmen mit Alkalilauge aus der isomeren **Δ²-Cycloheptencarbonsäure,** F. 19°, Amid: F. 158°, gewonnen. Beide Säuren sind ferner nebst einigen weiteren Isomeren durch Reduction von Cycloheptatriëncarbonsäuren, bez. deren Dihydrobromiden erhalten worden (A. **317**, 234).

Cycloheptadiëncarbonsäure $C_7H_9.COOH$, F. 78°, ist die Hydrotropilidencarbonsäure, ein Abbauproduct des Hydroecgonidins (s. d.).

Cycloheptatriëncarbonsäuren, *Tropilidencarbonsäuren, Isophenylessigsäuren* $C_7H_7.COOH$, α-F. 71° (Amid 129°), β-F. 56° (Amid 98°), γ-flüssig (Amid 90°), δ-F. 32° (Amid 125°). Die Isomerie dieser Säuren ist durch die verschiedenen Stellungen der 3 Doppelbindungen bedingt. Sie bilden mit HBr Mono- und Di-, schliesslich auch Trihydrobromide, werden aber bei energischer Behandlung mit HBr in das Dihydrobromid der p-*Toluylsäure* umgelagert. Sie sind erhalten worden 1. durch Abbau des Alkaloïds *Ecgonin*, welches demnach ebenso wie das verwandte *Tropin* (s. d.) einen Kohlenstoffsiebenring enthält (B. **31**, 2498), 2. durch Umlagerung aus der Pseudophenylessigsäure oder *Norcaradiëncarbonsäure* (C. 1900 I, 811). Letztere, aus Benzol und Diazoessigester (Bd. I) unter Stickstoffabspaltung entstehend, hat die Formel $\begin{matrix}CH=CH-CH\\CH=CH-CH\end{matrix}>CHCOOH$, stellt die Combination eines sechsgliedrigen Ringes mit einem Trimethylenring, also einen condensirten Kern dar, und ist daher erst später abzuhandeln. Aehnliche Combinationen enthalten wahrscheinlich auch die Terpenketone *Caron* (s. d.) und *Eucarvon* (s. d.), von denen das letztere durch Reduction in Dihydroeucarvon übergeht, das wahrscheinlich als Methyl-gem-dimethylcycloheptenon $CH_3CH<\begin{matrix}CO-CH_2-C(CH_3)_2\\CH_2-CH=CH\end{matrix}$ zu betrachten ist (B. **31**, 2068).

1-**Oxysuberancarbonsäure,** *Suberylglycolsäure* $C_7H_{12}(OH)CO_2H+{}^1/_2H_2O$ schmilzt wasserfrei bei 79°. Sie entsteht aus Suberon mit Blausäure und Salzsäure, ferner aus der α-Bromsuberancarbonsäure mit Barytwasser (B. **31**, 2505). Mit PbO_2 lässt sie sich glatt wieder zu Suberon oxydiren (B. **31**, 2507). Mit conc. Salzsäure oder PCl_5 geht sie in Chlorsuberansäure, F. 43°, über (A. **211**, 117; B. **31**, 2004). α-**Amidosuberancarbonsäure** $C_7H_{12}(NH_2)COOH$, F. wasserfrei 306—307° (B. **39**, 1730).

1-**Oxysuberanessigsäure**, *Cycloheptanolessigsäure* $C_6H_{12}{>}C{<}{}^{OH}_{CH_2COOH}$; die Ester dieser Säure (Methyl-Kp.$_{12}$ 141—145°, Aethyl-Kp.$_{11}$ 134°) entstehen aus Suberon und Bromessigestern mit Zink oder Magnesium. Die Ester spalten beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat H_2O ab und gehen in Ester der **Suberylenessigsäure** $C_6H_{12}{>}C = CHCOOH$, Kp.$_{17}$ 159°, über, die sich bei der Destillation unter gewöhnl. Druck in CO_2 und Methylencycloheptan $C_6H_{12}{>}C = CH_2$ (S. 23) zersetzt (A. **314**, 156; B. **35**, 2143). Durch Umsetzung mit Halogenwasserstoffsäuren erhält man aus der Oxysuberanessigsäure die Brom- und Jodsuberanessigsäure, F. 69° und 81°, welche durch Reduction in die **Suberanessigsäure** $(C_7H_{13}).CH_2COOH$, Kp.$_{19}$ 165°, übergehen. Amid, F. 148° (A. **353**, 301).

E. Octocarbocyclische Verbindungen.

Die zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoffe des Cyclooctans haben neuerdings wegen ihrer nahen Beziehungen zum Kautschuk besonderes Interesse gewonnen. Auch das in der Granatrinde sich findende, dem Tropin bez. dem Tropinon nahe verwandte Alkaloid, das Pseudopelletierin, enthält den Kohlenstoffachtring. Es bildet das Ausgangsmaterial für die Mehrzahl der hier zu besprechenden Verbindungen.

Cyclooctan $\begin{matrix} CH_2—CH_2—CH_2—CH_2 \\ CH_2—CH_2—CH_2—CH_2 \end{matrix}$, F. 11,5°, Kp. 146—148°, D_4 0,849, wurde durch Reduction des β-Cyclooctadiëns mit Nickel und Wasserstoff erhalten. Mit Salpetersäure wird es zu Korksäure oxydirt (B. **41**, 1484).

$\Delta^{1,5}$-**Cyclooctadiën** $\begin{matrix} CH_2—CH{=}CH—CH_2 \\ CH_2—CH{=}CH—CH_2 \end{matrix}$, Kp.$_{16}$ 39°, D_4 0,884, entsteht neben geringen Mengen eines isomeren, bicyclischen (?) Kohlenwasserstoffs, bei der Destillation der quaternären Ammoniumbase, die man durch erschöpfende Methylirung des N-Methylgranatanins, eines Reductionsproductes des Pseudopelletierins (s. d.), erhält (vgl. die analoge Darstellung des Cycloheptadiëns aus Tropan S. 23). Das Cyclooctadiën ist ein leichtflüssiges, durchdringend riechendes Oel, dessen Dämpfe giftig wirken. Es polymerisirt sich bereits in der Kälte ausserordentlich leicht, beim Erwärmen explosionsartig. Hierbei entsteht ein Dicyclooctadiën $(C_8H_{12})_2$, F. 114°, und ein Polycyclooctadiën $(C_8H_{12})_x$, amorphe Masse, deren F. über 300° liegt. Ozon führt das Cyclooctadiën in ein Diozonid $C_8H_{12}O_6$ über, das mit Wasser unter Bildung von Succindialdehyd zerfällt. Mit Bromwasserstoff verbindet es sich zu einem Dihydrobromid $C_8H_{14}Br_2$, Kp.$_{12}$ 150°, aus dem durch Einwirkung von Aetzkali oder Chinolin ein mit dem Ausgangsproduct isomeres β-**Cyclooctadiën**, Kp. 143°, erhalten wird. Dasselbe riecht angenehm und zeigt keine Neigung zur Polymerisation (B. **40**, 957).

Ein Polymerisationsproduct des 1,5-**Dimethyl-$\Delta^{1,5}$-cyclooctadiëns** $\left[\begin{matrix} CH_3.C—CH_2—CH_2—CH \\ \Vert \qquad\qquad\qquad \Vert \\ CH—CH_2—CH_2—C.CH_3 \end{matrix}\right]_x$ liegt nach den Untersuchungen von Harries im Parakautschuk vor. Es bildet daher wahrscheinlich auch das Zwischenproduct bei der neuerdings technisch wichtigen Polymerisation des Isoprens (Bd. I) zu diesem Product (B. **38**, 3985).

Wie aus der Suberinsäure das Suberon, so entstheht bei der Destillation des azelaïnsauren Kalksalzes (S. 6) das **Azelaon**, *Cyclooctanon* $\begin{matrix} CH_2—CH_2—CH_2—CO \\ CH_2—CH_2—CH_2—CH_2 \end{matrix}$, jedoch nur in geringer Ausbeute, als ein dem Suberan im Geruch ausserordentlich ähnliches Oel vom Kp. 195—197°, F. 25—26°,

Semicarbazon, F. 85°. Bei der Oxydation mit MnO_4K liefert das Keton Korksäure, durch Reduction mit Natrium und Alkohol wird es in den entsprechenden Alkohol, das

Azelaol $\begin{matrix} CH_2-CH_2-CH_2-CHOH \\ CH_2-CH_2-CH_2-CH_2 \end{matrix}$, Kp. 188°, übergeführt. Dasselbe entsteht auch durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Suberylmethylamin (S. 23) (B. **31**, 1957; C. 1899 II, 182; A. **353**, 328).

Als **Tricyclooctan, Dimethyl-** und **Diphenyltricyclooctan** werden die Kohlenwasserstoffe aufgefasst, welche aus den Diolefincarbonsäuren: Vinylacrylsäure, Sorbinsäure, Cinnamenylacrylsäure beim Erhitzen mit $Ba(OH)_2$ unter Polymerisation und CO_2-Abspaltung erhalten werden (B. **40**, 146). Die Formeln sind indessen noch nicht genügend begründet.

F. Nonocarbocyclische Verbindungen.

Verbindungen mit einem Ring von 9 Kohlenstoffatomen sind erst in allerneuester Zeit dargestellt worden. Die physikalischen Daten sprechen jedoch dafür, dass diese Substanzen noch nicht in völlig reinem Zustande vorliegen.

Cyclononanon $\begin{matrix} CH_2-CH_2-CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2-CH_2-CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CO$, Kp.$_{17}$ 95—97°, $D_4^{22,5}$ 0,8665, entsteht in sehr geringer Menge bei der Destillation von Sebazinsäure mit gelöschtem Kalk. Semicarbazon, F. 105°. Durch Natrium wird es zum

Cyclononanol $\begin{matrix} CH_2-CH_2-CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2-CH_2-CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CHOH$, Kp.$_{15}$ 97—105°, reducirt, das über das correspondirende Jodid in das

Cyclononan $\begin{matrix} CH_2-CH_2-CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2-CH_2-CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH_2$, Kp. 170—172°, D_4^{16} 0,7733, den Grundkohlenwasserstoff dieser Reihe, umgewandelt werden kann (B. **40**, 3277, 3876).

II. Hexacarbocyclische Verbindungen.

Die Chemie der hexacarbocyclischen Verbindungen ist unvergleichlich viel grossartiger und reicher entwickelt, als die Chemie der in dem vorhergehenden Abschnitt behandelten Ringsysteme. Wir theilen die hexacarbocyclischen Verbindungen in drei Klassen:

A. Die einkernigen aromatischen Substanzen oder Benzolderivate.

B. Die einkernigen hydroaromatischen Substanzen. Dieses Kapitel enthält die Terpengruppe und Camphergruppe.

C. Die mehrkernigen aromatischen Substanzen. Die Grundkohlenwasserstoffe dieser Gruppe enthalten a) mehrere Benzolreste untereinander unmittelbar oder durch aliphatische Kohlenwasserstoffreste verbunden, oder aber b) es sind 2 (oder mehr) Kerne so miteinander verbunden, dass ihnen je 2 C-Atome gemeinsam sind (*Zwillingskerne, condensirte Kerne*):

a)

$\begin{matrix} C_6H_5 \\ \vert \\ C_6H_5 \end{matrix}$	$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH_2$	$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CHC_6H_5$	$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$
Diphenyl	Diphenylmethan	Triphenylmethan	Tetraphenylmethan
$\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ \vert \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} C_6H_5CH \\ \Vert \\ C_6H_5CH \end{matrix}$	$\begin{matrix} C_6H_5C \\ \equiv \\ C_6H_5C \end{matrix}$	
Dibenzyl	Stilben	Tolan u. a. m.	

b) $C_6H_4\langle{CH \atop CH_2}\rangle CH$ — Inden; $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\rangle CH_2$ — Fluoren; $C_{10}H_8$ — Naphtalin; $C_{14}H_{10}$ — Anthracen u. a. m.

Auf jeden dieser Kohlenwasserstoffe lassen sich zahlreiche Abkömmlinge aller Art zurückführen, ein Gebiet von unermesslicher Ausdehnung. An manche dieser Körper, vor Allem an das Naphtalin und seine Derivate, schliessen sich ebenfalls Hydroverbindungen, die jedoch nicht als vierte Klasse für sich, sondern stets im Anschluss an die nicht hydrirten Abkömmlinge des betreffenden Kohlenwasserstoffs abgehandelt werden.

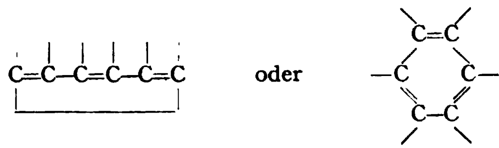
A. Einkernige aromatische Substanzen oder Benzolderivate.

Als aromatische Verbindungen bezeichnete man Substanzen, welche meist aus aromatischen Oelen und Harzen gewonnen wurden und die sich im Allgemeinen von den Fettkörpern oder Methanderivaten durch verschiedene Eigenthümlichkeiten, namentlich einen grösseren Kohlenstoffgehalt und einen besonders ausgeprägten »aromatischen« Geruch unterschieden. Die theoretischen Vorstellungen über die Constitution dieser Verbindungen beruhen im Wesentlichen auf der von Kekulé im Jahre 1865 entwickelten Benzoltheorie, welche sich in folgende Sätze zusammenfassen lässt (vgl. Kekulé, Lehrbuch der org. Chemie Bd. **2**, 493; A. **137**, 129):

1. »Alle aromatischen Verbindungen leiten sich von einem aus 6 Atomen Kohlenstoff bestehenden Kerne ab, dessen einfachste Verbindung das Benzol C_6H_6 darstellt. Sie entstehen durch Ersetzung der Wasserstoffatome desselben durch andere Atome oder Atomgruppen (die sog. Seitengruppen), weisen alle, im Unterschiede zu den Methanderivaten, den specif. Benzolcharacter auf und sind als *Derivate* des *Benzols* zu bezeichnen.«

2. »Das Benzol besitzt eine *symmetrische* Constitution. Jedes Kohlenstoffatom ist mit einem H-Atom zu einer Carbingruppe CH verbunden. Unterschiede zwischen den einzelnen C- oder H-Atomen lassen sich (ähnlich wie bei den Polymethylenderivaten) nicht nachweisen, und sind daher Isomerien unter Derivaten nur bei zwei oder mehreren Seitengruppen möglich« (s. S. 31).

3. »Die Structur des Benzolkerns ist (bei Annahme der gleichen ein- und zweiwerthigen Bindungsweise wie in den Methanderivaten) eine derartige, daß die 6 Atome oder CH-Gruppen sich abwechselnd ein- und zweiwerthig miteinander binden, so dass eine geschlossene ringförmige Kette von 6 Kohlenstoffatomen entsteht, entsprechend dem Schema:

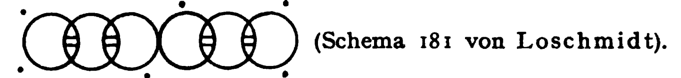


das auch durch ein gleichseitiges Sechseck ausgedrückt werden kann. Die vierte Affinität der C-Atome ist im Benzol C_6H_6 an ein H-Atom, in den Benzolderivaten an andere Atomgruppen gebunden.«

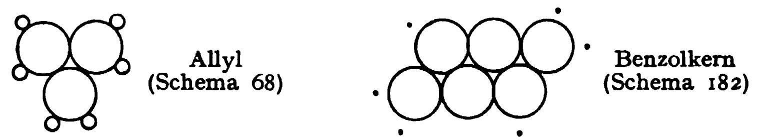
Geschichte. Der erste, der für eine aromatische Verbindung eine Structurformel ableitete, war Archibald Scott Couper, der im Jahre 1858 in seiner Arbeit über die Salicylsäure (C. R. **46**, 1107) dieser die folgende Formel gab:

$$C\begin{cases}C\cdots H_2\\ C\cdots H\end{cases}$$
$$\vdots$$
$$C\begin{cases}C\cdots H\\ C\cdots O\cdots OH\end{cases}\qquad (O = 8)$$
$$\vdots$$
$$C\begin{cases}O^2\\ O\cdots OH\end{cases}$$

1861 veröffentlichte J. Loschmidt eine Broschüre: »Chemische Studien« (Wien, Druck von Carl Gerold's Sohn), mit neuen graphischen Formeln für 360 Substanzen, unter denen sich über 180 aromatische Verbindungen befanden. Loschmidt kennzeichnet das »Gebiet der aromatischen Säuren« als Substanzen mit »unvollstelligen Kernen«, denen »Allen acht Stellen zur Vollständigkeit fehlen«. Der einfachste dieser Kerne ist C_6^{VI}, für den er zunächst die linear geordneten 6 Kohlenstoffatome näher aneinander rückt


(Schema 181 von Loschmidt).

und so eine Formel erlangt, wie sie in Couper's Salicylsäureformel enthalten ist. Die Kohlenstoffatome veranschaulicht er durch die ihre Anziehungssphäre darstellenden Kreise, die sich bei einfacher Bindung berühren, bei mehrfacher Bindung schneiden. Für wahrscheinlicher hält er indessen statt einer »Verdichtung« eine »Schichtung« der sechs Kohlenstoffatome und denkt sich den Kern als doppelten Allylkern (Schema 182). Für Allyl hatte Loschmidt die Trimethylenformel (Schema 68) in Betracht gezogen:



Allein Loschmidt will die Frage nach der Kernconstitution in suspenso lassen, da seine Constructionen davon unabhängig seien. Er sagt: »wir nehmen für den Kern C_6^{VI} das Symbol Schema 184« — einen größeren Kreis — »an, und behandeln denselben ganz so, als ob er ein sechsstelliges Element wäre«.

Loschmidt giebt hierauf graphische Formeln für viele Benzolderivate, von denen einige hier angeführt werden sollen.

C_6^{VI} (184). C_6H_6 (186). C_6H_5OH (185). $C_6H_5CH_3$ (197).

Von diesen Formelbildern stellt das Schema 185 das Phenol, Schema 197 das Toluol dar.

Loschmidt hatte also bereits den ersten Satz der Kekulé'schen Benzoltheorie entwickelt. Ueber die Gleichwerthigkeit der sechs Benzolwasserstoffatome sagt er nichts aus, sie war bei der Annahme, dass das Benzol aus zwei geschichteten Allyl-(Trimethylen)Ringen besteht, ausgeschlossen, da in Schema 182 wie ich das oben durch Punkte angedeutet habe, die freien Valenzen ungleich verteilt sind. Kekulé stellte dagegen die Structur des Kernes in den Vordergrund, leitete davon die Gleichwerthigkeit der sechs Wasserstoffatome des Benzols und die Erklärung der Isomerie der Substitutionsproducte irgend welcher Art ab (Anschütz).

Uebersicht über die Abkömmlinge des Benzols.

Die Abkömmlinge des Benzols kann man durch Ersatz der Wasserstoffatome des Benzols ebenso von dem Benzol ableiten wie die Fettsubstanzen von dem Methan. Die Benzolabkömmlinge mit kohlenstoffhaltigen Seitenketten kann man aus dem Benzol aufbauen und durch Abspaltung oder Abbau der sog. Seitenketten wieder in Benzol zurückverwandeln. Die Beständigkeit des Benzolkerns zeichnet die Benzolderivate vor den Methanderivaten aus; so hält die Oxydationswirkung am Benzolkern im Allgemeinen an, und ebenso die Reduction, welche schliesslich meist zu Cyclohexanabkömmlingen oder Hexahydrobenzolderivaten führt, ohne dass der Benzolring gespalten wird. Die Reduction verknüpft daher die Benzolderivate mit den Cyclohexanderivaten (S. 2).

Die bei gewöhnlicher Temperatur festen Benzolderivate sind häufig ausgezeichnet durch ihre Krystallisationsfähigkeit, was die experimentelle Arbeit wesentlich erleichtert.

Der Wasserstoff des Benzols kann leicht durch die *Halogene* und die Gruppen *Nitro* NO_2 und *Sulfo* SO_3H ersetzt werden:

Chlorbenzol . .	C_6H_5Cl	$C_6H_4Cl_2$	$C_6H_3Cl_3$ ..... C_6Cl_6
Nitrobenzol . .	$C_6H_5NO_2$	$C_6H_4(NO_2)_2$	$C_6H_3(NO_2)_3$
Benzolsulfosäure	$C_6H_5SO_3H$	$C_6H_4(SO_3H)_2$	$C_6H_3(SO_3H)_3$

Je nachdem ein, zwei, drei oder mehr Wasserstoffatome des Benzols substituirt sind, unterscheidet man Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Penta- und Hexaderivate des Benzols.

Besonders characteristisch für die Benzolderivate ist die Bildung von Nitrokörpern bei der directen Einwirkung von Salpetersäure, während die Fettkörper hierbei gewöhnlich oxydirt und zersetzt werden.

Durch Reduction der Nitrokörper entstehen die Amidoverbindungen:

Amidobenzol (Anilin) $C_6H_5.NH_2$ $C_6H_4(NH_2)_2$ $C_6H_3(NH_2)_3$.

Als Zwischenproducte der Reduction erscheinen die sog. Azoverbindungen, während bei Einwirkung von salpetriger Säure auf die Amidoverbindungen die Diazoverbindungen gebildet werden: beide Körperklassen sind in der Fettreihe nur ausnahmsweise bekannt (Bd. I).

Ersetzt man im Benzol Wasserstoff durch Hydroxyl, so entstehen die den Alkoholen vergleichbaren Phenole:

C_6H_5OH	$C_6H_4(OH)_2$	$C_6H_3(OH)_3$
Phenol (Carbolsäure)	Dioxybenzol	Trioxybenzol.

Aehnlich den tertiären Alkoholen enthalten die Phenole die Gruppe C.OH an drei C-Affinitäten gebunden und können daher durch Oxydation keine entsprechenden Aldehyde, Ketone oder Säuren bilden.

Der Benzolrest schwächt die basischen Eigenschaften der Amidgruppe und verleiht dem Phenylhydroxyl saure Eigenschaften, er besitzt einen *negativeren* Character als die Reste aliphatischer Kohlenwasserstoffe.

Durch Eintritt von einwerthigen Paraffin-, Olefin- und Acetylenresten leiten sich die sog. homologen Benzolkohlenwasserstoffe ab, gesättigte und ungesättigte:

C_6H_6	$C_6H_5CH_3$	$C_6H_4(CH_3)_2$	$C_6H_5CH_2.CH_3$	$C_6H_5C_3H_7$ u. a. m.
Benzol	Methylbenzol (Toluol)	Dimethylbenzol (Xylol)	Aethylbenzol	Propylbenzol

$C_6H_5CH{=}CH_2$	$C_6H_5C{\equiv}CH$ u. a. m.
Vinylbenzol (Styrol)	Acetylenbenzol

In diesen Kohlenwasserstoffen bewahrt der Benzolrest die specifischen Eigenschaften des Benzols; sein Wasserstoff kann leicht durch Halogene und die Gruppen NO_2 und SO_3H ersetzt werden. Dagegen verhalten sich die Seitenketten ganz analog den Kohlenwasserstoffen der Fettreihe; ihr Wasserstoff kann durch Halogene, nicht aber (bei Einwirkung von conc. Salpetersäure oder Schwefelsäure) durch die Gruppen NO_2 und SO_3H substituirt werden. Je nachdem die Halogene (oder andere Gruppen) in den Benzolrest oder in die Seitenketten eintreten, entstehen verschiedene Isomere, wie:

Chlortoluol	$C_6H_4Cl.CH_3$	Benzylchlorid	$C_6H_5.CH_2Cl$
Dichlortoluol	$C_6H_3Cl_2.CH_3$	Chlorbenzylchlorid	$C_6H_4Cl.CH_2Cl$

Benzalchlorid $C_6H_5CHCl_2$.

Die im Benzolrest enthaltenen Halogenatome sind sehr fest gebunden und einer doppelten Umsetzung meist nicht fähig, während die Halogenatome in den Seitenketten ganz in derselben Weise reagiren wie in den Methanderivaten.

Ersetzt man in den Seitenketten Wasserstoff durch Hydroxyle, so entstehen die wahren Alkohole der Benzolreihe:

$C_6H_5.CH_2OH$	$C_6H_5.CH_2.CH_2OH$	$C_6H_4\langle{}^{CH_3}_{CH_2.OH}$
Benzylalkohol	Phenylaethylalkohol	Tolylalkohol,

von denen die primären durch Oxydation Aldehyde und Säuren bilden;

$C_6H_5.CHO$	$C_6H_5.CH_2.CHO$	$C_6H_4\langle{}^{CH_3}_{CHO}$
Benzaldehyd	Phenylacetaldehyd	Tolylaldehyd.

Die Säuren, in denen COOH mit dem Benzolkern verbunden ist, können auch durch directe Einführung von Carboxyl in das Benzol oder durch Oxydation der Homologen des Benzols gebildet werden.:

$C_6H_5.CO_2H$ Benzolcarbonsäure	$C_6H_4(CO_2H)_2$ Benzoldicarbonsäure	$C_6H_3(CO_2H)_3$ Benzoltricarbonsäure
$C_6H_4\langle^{CH_3}_{CO_2H}$ Toluylsäure	$C_6H_5.CH_2.CO_2H$ Phenylessigsäure	$C_6H_3\langle^{(CH_3)_2}_{CO_2H}$ Mesitylensäure

In diesen Säuren, wie auch in den Alkoholen und Aldehyden, ist der Wasserstoff des Benzolrestes ebenfalls durch Halogene und die Gruppen NO_2, SO_3H, OH u. a. m. ersetzbar.

Bei dieser Auseinandersetzung hat das Benzol die Grundlage gebildet. Die verschiedenen Benzolabkömmlinge mit aliphatischen Seitenketten wurden sämmtlich als Benzolsubstitutionsproducte aufgefasst. Es liegt auf der Hand, dass man diese Betrachtungsweise auch umkehren kann. Alsdann erscheinen die Benzolderivate mit einer Seitenkette z. B. als Phenylsubstitutionsproducte der aliphatischen Substanzen, wie dies die folgenden Benennungen zum Ausdruck bringen:

$C_6H_5CH_3$	Phenylmethan	$C_6H_5CH_2CH_2OH$	Phenylaethylalkohol
$C_6H_5CCl_3$	Phenylchloroform	$C_6H_5CH_2CHO$	Phenylacetaldehyd
$C_6H_5CH_2OH$	Phenylmethylalkohol	$C_6H_5CH_2COOH$	Phenylessigsäure
C_6H_5COOH	Phenylameisensäure	$C_6H_5CH_2CH_2CO_2H$	Phenylpropionsäure.

Isomerie der Benzolderivate[1].

Nachweis der Gleichwerthigkeit der sechs Wasserstoffatome des Benzols. Wird im Benzol irgend ein Wasserstoffatom durch ein anderes Atom oder eine Atomgruppe ersetzt, so ist jede so entstehende Verbindung nur in je einer Modification erhalten worden; es gibt nur *ein* Chlorbenzol, *ein* Nitrobenzol, *ein* Amidobenzol, *ein* Toluol, *eine* Benzoësäure u. s. w. Die Verbindungen:

C_6H_5Cl $C_6H_5.NO_2$ $C_6H_5.NH_2$ $C_6H_5.CH_3$ $C_6H_5.CO_2H$ u. s. w.

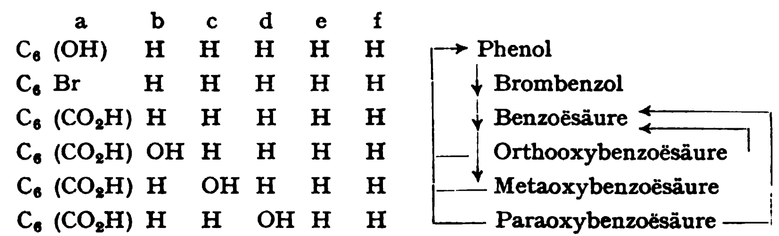
sind nur je in einer Modification bekannt. Die sechs Wasserstoffatome des Benzols sind *gleichwerthig*, wie die vier Wasserstoffatome des Methans (Bd. I). Das Benzol besitzt eine *symmetrische Structur*.

Geschichte: Den Nachweis der Gleichwerthigkeit der sechs Wasserstoffatome des Benzols führten 1869 gleichzeitig und unabhängig von einander W. Körner (Giornale di Scienze Naturali ed Economiche. Vol. V, 1869) und A. Ladenburg (B. (1869) **2**, 274; (1874) **7**, 1684; (1875) **8**, 1666).

1. Beide Forscher benutzten dabei die Umwandlung der drei Monoxybenzoësäuren in dasselbe Phenol, um die Gleichwerthigkeit der drei durch Carboxyl besetzten Stellen im Benzol nachzuweisen. Nach Körner folgt dies auch aus der Reduction der drei Monochlorbenzoësäuren mit Natriumamalgam zu derselben Benzoësäure.

Die Gleichwerthigkeit eines vierten Wasserstoffatoms folgt nach Ladenburg aus der Umwandlung von Phenol in Brombenzol und von diesem in Benzoësäure. Die Ladenburg'sche Beweisführung der Gleichwerthigeit von vier Wasserstoffatomen des Benzols lässt sich daher folgendermassen schematisch darstellen:

[1]) Theorie der aromatischen Verbindungen von A. Ladenburg. 1876.



	a	b	c	d	e	f	
C_6	(OH)	H	H	H	H	H	Phenol
C_6	Br	H	H	H	H	H	Brombenzol
C_6	(CO_2H)	H	H	H	H	H	Benzoësäure
C_6	(CO_2H)	OH	H	H	H	H	Orthooxybenzoësäure
C_6	(CO_2H)	H	OH	H	H	H	Metaoxybenzoësäure
C_6	(CO_2H)	H	H	OH	H	H	Paraoxybenzoësäure

Körner folgerte die Gleichwerthigkeit des vierten Wasserstoffatoms mit den drei Wasserstoffatomen, die in den drei Monoxy- und den drei Monochlorbenzoësäuren durch Carboxyl ersetzt sind, aus folgenden Tatsachen. Der Paraoxybenzoësäur eentspricht das von Arppe mit entdeckte Paranitranilin, das sich sowohl in Paranitrochlor- als in Paranitrobrombenzol umwandeln lässt. Paranitrochlorbenzol giebt durch Ersatz der Nitrogruppe durch Brom dasselbe Parabromchlorbenzol, das man auch erhält, wenn man in Paranitrobrombenzol die Nitrogruppe durch Chlor ersetzt. Folglich sind die beiden Wasserstoffatome, die im Paranitranilin durch die Nitro- und durch die Amidogruppe, also auch die in der Paraoxybenzoësäure durch Hydroxyl und Carboxyl ersetzten Wasserstoffatome gleichwerthig:

	a	b	c	d	e	f			a	b	c	d	e	f
C_6	OH	H	H	CO_2H	H	H	Paraoxybenzoësäure							
C_6	NO_2	H	H	NH_2	H	H	Paranitranilin							
→ C_6	NO_2	H	H	Cl	H	H	→	C_6	Br	H	H	Cl	H	H
→ C_6	NO_2	H	H	Br	H	H	→	C_6	Cl	H	H	Br	H	H

Damit ist die Gleichwerthigkeit von vier Wasserstoffatomen des Benzols bewiesen.

2. **Zu einem Wasserstoffatom des Benzols sind zwei Wasserstoffatompaare symmetrisch gelegen**, d. h. so, dass der Ersatz jedes der beiden Wasserstoffatome eines Paares durch dasselbe Atom oder dieselbe Atomgruppe zu derselben Verbindung führt.

Körner beweist diese Symmetrie für zwei Wasserstoffatome folgendermassen: Das flüchtige Nitrophenol, das sich in Brenzcatechin verwandeln lässt, also derselben Reihe wie die Salicylsäure angehört, kann durch Ersatz von zwei Wasserstoffatomen durch ein Bromatom und eine Nitrogruppe in dasselbe Bromnitro-orthonitrophenol umgewandelt werden, das auch entsteht, wenn man in das Orthobromphenol zwei Nitrogruppen einführt:

	a	b	c	d	e	f			a	b	c	d	e	f
C_6	OH	NO_2	H	H	H	H	→	C_6	OH	NO_2	H	NO_2	H	Br
C_6	OH	Br	H	H	H	H	→							

b = f.

Es müssen also im Phenol zwei Wasserstoffatome symmetrisch zum Hydroxyl liegen, für die es einerlei ist, ob das eine von Brom und das andre von der Nitrogruppe oder das eine von der Nitrogruppe, das andre von Brom vertreten ist. Wenn aber diese Symmetrie für ein Paar Wasserstoffatome nachgewiesen ist, so ist sie es auch für das zweite Paar, da die Symmetrie des ersten Paares ohne die Symmetrie des zweiten Paares nicht denkbar ist. Daraus folgt die Gleichwerthigkeit sämmtlicher Wasserstoffatome des Benzols.

Die symmetrische Lagerung zweier Wasserstoffatompaare im Benzol kann auch in folgender Weise bewiesen werden. Für das eine Paar b und f

folgt dieser Satz aus der Bildung derselben Orthoamidobenzoësäure aus zwei verschiedenen Nitrobrombenzoësäuren, welche durch Nitrirung der Metabrombenzoësäure erhalten werden (Hübner und Petermann, A. **149**, 129; **222**, 111; Ladenburg, B. **2**, 140):

	a	b	c	d	e	f	
C_6	CO_2H	H	Br	H	H	H	— Metabrombenzoësäure
C_6	CO_2H	NO_2	Br	H	H	H	→ v-Metabromorthonitrobenzoësäure*)
C_6	CO_2H	H	Br	H	H	NO_2	→ as-Metabromorthonitrobenzoësäure*)
C_6	CO_2H	NH_2	H	H	H	H	↓ Orthoamidobenzoësäure
C_6	CO_2H	H	H	H	H	NH_2	Orthoamidobenzoësäure ←

Daraus folgt ab = af.

Für das zweite Paar wird der Nachweis durch Darstellung desselben Metabromtoluols aus zwei Bromverbindungen erbracht (Wroblewsky, A. **192**, 213; A. **234**, 154), in denen das Brom zwei verschiedene Wasserstoffatome ersetzt, die also zu dem von der Methylgruppe des Toluols ersetzten Wasserstoffatom symmetrisch liegen: ac = ae:

	a	b	c	d	e	f
C_6	CH_3	H	H	$NH(COCH_3)$	H	H ↓
C_6	CH_3	H	Br	$NH(COCH_3)$	H	H ↓ →
C_6	CH_3	H	Br	NH_2	H	H ↓
C_6	CH_3	H	Br	H	H	H ↓
C_6	CO_2H	H	Br	H	H	H ←

	a	b	c	d	e	f
→ C_6	CH_3	H	Br	$NH(COCH_3)$	NO_2	H ↓
C_6	CH_3	H	Br	H	NO_2	H ↓
C_6	CH_3	H	H	H	NH_2	H ↓
← C_6	CH_3	H	H	H	Br	H

Durch Oxydation geht dieses Bromtoluol in dieselbe Metabrombenzoësäure über, welche oben als Ausgangskörper zur Bereitung der v- und as-Metabromorthonitrobenzoësäure diente. Daraus folgt, dass das Brom bei dem letzten Beweis zwei andere Wasserstoffatome ersetzt, als vorher die Amidogruppe der Orthoamidobenzoësäure, also im Benzol nicht nur eines, sondern zwei Wasserstoffatompaare vorhanden sind, die einem Wasserstoffatom gegenüber sich in symmetrischer Lage befinden, womit die Gleichwerthigkeit der sechs Wasserstoffatome des Benzols bewiesen ist (vgl. auch Ladenburg, B. **10**, 1218).

Für das zweite Paar Wasserstoffatome kann auch der Nachweis symmetrischer Lage im Anschluss an die oben für das erste Wasserstoffatompaar gegebene Darlegung in folgender Weise geführt werden: Die auf zwei Wegen gewonnene Orthoamidobenzoësäure (s. oben) kann man in dieselbe Oxybenzoësäure, die Salicylsäure, umwandeln, die beim Nitriren zwei verschiedene Mononitrosalicylsäuren liefert. Durch Erhitzen der Aethylaether dieser beiden Nitrosalicylsäuren mit Ammoniak kann man die Aethoxylgruppen durch die Amidogruppen ersetzen und aus den Nitroamidobenzoësäureamiden die freien Nitroamidobenzoësäuren gewinnen, die mit salpetriger Säure und Alkohol in dieselbe Nitrobenzoësäure umgewandelt werden. Da diese aus den zwei verschiedenen Nitrosalicylsäuren erhaltene Nitrobenzoësäure eine Amidobenzoësäure (Meta) giebt, welche verschieden ist von der Amidobenzoësäure, aus der die Salicylsäure gewonnen wurde und eine von der Salicylsäure verschiedene Oxybenzoësäure (Meta) liefert, so sind zwei weitere Wasserstoffatome im Benzol symmetrisch zu dem gelegen, welches durch die CO_2H-Gruppe substituirt ist:

---

*) Die Zeichen v- und as- werden weiter unten bei den Triderivaten erörtert.

	a	b	c	d	e	f			a	b	c	d	e	f
↓	C_6	CO_2H	NH_2	H	H	H	H =		C_6	CO_2H	H	H	H	H	NH_2
↓	C_6	CO_2H	OH	H	H	H	H =		C_6	CO_2H	H	H	H	H	OH ↓
↓	C_6	CO_2H	OH	NO_2	H	H	H →		C_6	CO_2H	H	H	H	NO_2	OH
↓	C_6	CO_2H	NH_2	NO_2	H	H	H	↓	C_6	CO_2H	H	H	H	NO_2	NH_2
↓	C_6	CO_2H	H	NO_2	H	H	H =	↓	C_6	CO_2H	H	H	H	NO_2	H
↓	C_6	CO_2H	H	NH_2	H	H	H =	↓	C_6	CO_2H	H	H	H	NH_2	H
↓	C_6	CO_2H	H	OH	H	H	H =	↓	C_6	CO_2H	H	H	H	OH	H

Für die dritte Oxybenzoësäure, die Paraoxybenzoësäure, bleibt demnach nur eine Stellung übrig, die im Benzol nur einmal möglich ist, die sog. Parastellung.

In sehr einfacher Weise ist neuerdings die Gleichwerthigkeit der 6 Wasserstoffatome von Noelting bewiesen worden (B. **37**, 1027).

In dem Amidobenzol oder Anilin lässt sich die Amidogruppe leicht durch Brom und dieses mit Jodmethyl und Natrium durch die CH_3-Gruppe ersetzen. In dem so entstandenen Toluol besetzt also die Methylgruppe den gleichen Platz, wie die Amidogruppe im Anilin. Aus dem Toluol erhält man durch Nitrirung 3 isomere Nitrotoluole und aus diesen durch Reduction 3 Toluidine, die durch Acetylirung, Oxydation und Eleminirung der Acetylgruppe in 3 verschiedene Amidobenzoësäuren übergeführt werden können. Diese liefern sämmtlich durch Abspaltung von CO_2 ein mit dem Ausgangsproduct identisches Amidobenzol, wodurch die Gleichwerthigkeit von 4 Wasserstoffatomen bewiesen ist.

	a	b	c	d	e	f		a	b	c	d	e	f
C_6	NH_2	H	H	H	H	H ←							
C_6	CH_3	H	H	H	H	H							
→ C_6	CH_3	NH_2	H	H	H	H →	C_6	CO_2H	NH_2	H	H	H	H
→ C_6	CH_3	H	NH_2	H	H	H →	C_6	CO_2H	H	NH_2	H	H	H
→ C_6	CH_3	H	H	NH_2	H	H →	C_6	CO_2H	H	H	NH_2	H	H

a = b = c = d.

Der Beweis des zweiten Satzes, dass zu einem Wasserstoffatom zwei Wasserstoffatome symmetrisch gelegen sind, geht aus von einem der eben erwähnten Nitrotoluole, in dem also die CH_3-Gruppe den Platz a einnimmt. Dieses liefert bei der Reduction ein Toluidin, aus dem durch Nitrirung seiner Acetylverbindung und Verseifung 4 isomere Nitrotoluidine erhalten werden. Durch Eliminirung der Amidogruppe entstehen aus diesen 4 Nitrotoluole. Es zeigt sich nun, dass unter diesen zwei miteinander und ein drittes mit dem als Ausgangsproduct verwendeten Nitrotoluol identisch sind, wodurch die symmetrische Lage von je zwei Wasserstoffatomen bewiesen ist:

	a	b	c	d	e	f		a	b	c	d	e	f
C_6	CH_3	NO_2	H	H	H	H ←							
C_6	CH_3	NH_2	H	H	H	H							
→ C_6	CH_3	NH_2	H	H	H	NO_2							
→ C_6	CH_3	NH_2	H	H	NO_2	H —							
→ C_6	CH_3	NH_2	NO_2	H	H	H →	C_6	CH_3	H	NO_2	H	H	H
→ C_6	CH_3	NH_2	H	NO_2	H	H →	C_6	CH_3	H	H	NO_2	H	H

ab = af ac = ae.

Die sechs Wasserstoffatome des Benzols sind daher gleichwerthig, und da zu einem Wasserstoffatom zwei Paar symmetrisch gelegener Wasserstoffatome im Benzol vorhanden sind, so kann ein Disubstitutionsproduct des Benzols nur in drei isomeren Modificationen auftreten.

Grundlagen der Ortsbestimmung für die Benzolsubstitutionsproducte. Die Gleichwerthigkeit der 6 Wasserstoffatome des Benzols findet ihren Ausdruck in der Sechseckformel für das Benzol, wobei vorerst die Art der gegenseitigen Bindung der den Benzolring bildenden Kohlenstoffatome dahingestellt bleiben mag. Es ist ohne weiteres ersichtlich, dass von jedem durch Ersetzung zweier Wasserstoffatome im Benzol entstehenden Biderivat $C_6H_4X_2$ je drei Modificationen existiren können, deren Isomerie durch die relative Stellung der zwei eintretenden Gruppen im Benzol bedingt wird. Diese Art der Isomerie bezeichnet man als Ortsisomerie oder Stellungsisomerie (Bd. I). In der That sind von den meisten Diderivaten je drei Modificationen bekannt, von keinem aber mehr als drei. So gibt es drei

$C_6H_4\langle^{OH}_{OH}$	$C_6H_4\langle^{Br}_{NO_2}$	$C_6H_4\langle^{NH_2}_{NH_2}$	$C_6H_4\langle^{OH}_{NO_2}$
Dioxybenzole	Bromnitrobenzole	Diamidobenzole	Nitrophenole
$C_6H_4\langle^{CO_2H}_{OH}$	$C_6H_4\langle^{CH_3}_{CH_3}$	$C_6H_4\langle^{CO_2H}_{CH_3}$	$C_6H_4\langle^{CO_2H}_{CO_2H}$
Oxybenzoësäuren	Dimethylbenzole	Toluylsäuren	Phtalsäuren u. a. m.

Die drei Modificationen jeder dieser Verbindungen lassen sich in die entsprechenden Modificationen der anderen umwandeln. Hat man daher die relative Stellung der substituirenden Atome oder Atomgruppen der drei Modificationen eines dieser Körper ermittelt, so kennt man sie für alle anderen, die sich durch glatte, ohne intramoleculare Atomverschiebungen verlaufende Reactionen, in die drei Modificationen des ersten Körpers umwandeln lassen. Man hat für verschiedene Disubstitutionsproducte die gegenseitige Lage der substituirenden Gruppen ermitteln können, z. B. für die drei Dibrombenzole, die drei Diamidobenzole, und die drei Phtalsäuren, und so Grundlagen gewonnen, um die anderen Disubstitutionsproducte in drei Reihen einzuordnen, die man als *Ortho-*, *Meta-* und *Parareihe* voneinander unterscheidet.

In den *Orthoverbindungen* sind zwei benachbarte Wasserstoffatome des Benzols ersetzt. Bezeichnet man die sechs Wasserstoffatome mit Zahlen oder Buchstaben, willkürlich ein beliebiges der sechs gleichwerthigen Atome mit 1 oder a, so sieht man, dass zwei Orthostellungen vorhanden sind: a, b = a, f oder 1, 2 = 1, 6; b (2) und f (6) liegen symmetrisch zu a (1). Die *Metaverbindungen* entstehen durch Substitution der Wasserstoffatome, a, c = a, e oder 1, 3 = 1, 5. Die Stellungen c (3) und e (5) liegen symmetrisch zu a (1). Die *Paraverbindungen* entstehen durch Substitution der Wasserstoffatome a, d oder 1, 4. Während also für die Ortho- und Metastellung je zwei gleichwerthige Oerter 2 und 6, beziehungsweise 3 und 5 vorhanden sind, ist für die Parastellung nur ein einziger Ort 4 zu 1 möglich.

Die gegenseitige Stellung, den Ort der substituirenden Gruppen bezeichnet man bei Diderivaten durch Vorsetzung der Silben Ortho-, Meta-, Para- vor den Namen der Verbindung, abgekürzt o-, m-, p- oder durch Vorsetzung der in eckige Klammern eingeschlossenen Zahlen [1,2]-, [1,3]-, [1,4]- vor die Namen. Die Formeln schreibt man häufig so, dass man den Benzolring durch ein Sechseck ausdrückt, und die damit verbundenen Atome oder Atomgruppen an die 6 Ecken des Sechsecks setzt[1]). Oder indem man in den gewöhnlichen Formeln zwischen den Benzolrest und die substituirenden Gruppen die Ortsbezeichnung einschiebt, z. B.:

$= C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\ [2]OH\end{cases}$; $= C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\ [3]OH\end{cases}$; $= C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\ [4]OH\end{cases}$

Brenzcatechin	Resorcin	Hydrochinon
o-Dioxybenzol	m-Dioxybenzol	p-Dioxybenzol
[1,2]-Dioxybenzol	[1,3]-Dioxybenzol	[1,4]-Dioxybenzol.

Als Hauptvertreter der drei isomeren Reihen seien noch folgende Körper aufgeführt:

	Ortho, [1,2]	**Meta**, [1,3]	**Para**, [1,4]
$C_6H_4<^{OH}_{CO_2H}$	Salicylsäure	Metaoxybenzoësäure	Paraoxybenzoësäure.
$C_6H_4<^{CH_3}_{CH_3}$	Orthoxylol	Isoxylol	Paraxylol.
$C_6H_4<^{CO_2H}_{CO_2H}$	Phtalsäure	Isophtalsäure	Terephtalsäure.

Ortsbestimmung der Diderivate. Das Benzolsechseck lässt, wenn man vorläufig von der gegenseitigen Bindung der 6 C-Atome absieht, zwei chemisch identische Ortho-, zwei chemisch identische Metaderivate und ein Paraderivat voraussehen.

Der erste, der auf einen Weg hinwies, den absoluten Ort der Substituenten in Benzolpolysubstitutionsproducten experimentell zu bestimmen, war Wilhelm Körner. Im Jahre 1867 sprach er den Gedanken aus, dass ein Trioxybenzol, aus den drei damals bereits bekannten isomeren Dioxybenzolen erhalten, notwendig 1,3,4-Trioxybenzol sein müsse (Bull. Acad. Roy. Belg. [2] **24**, 166). Da die Umwandlung der Dioxy- in Trioxybenzole auf Schwierigkeiten stiess, so ersetzte Körner die Dioxy- durch die Dibrombenzole, für die er 1874 durch Umwandlung in Tribrombenzole die absolute Constitution ermittelte (Gazz. chim. ital. **4**, 305). Körner nitrierte die drei Dibrombenzole. Das eine Dibrombenzol gab zwei Mononitrodibrombenzole, das zweite drei davon verschiedene (S. 74) Mononitrodibrombenzole und das letzte ein Mononitrodibrombenzol. Aus diesen 6 Mononitrodibrombenzolen bereitete er durch Reduction die entsprechenden Monamidodibrombenzole, die

[1]) Einfacher und dabei nicht minder übersichtlich ist eine Schreibweise, auf die mich mein verehrter Fachgenosse Herr Dr. Siegfried Pfaff hinwies: das Sechseck wird durch einen wagerechten Strich ersetzt, und die sechs Atome oder Atomgruppen in der nachfolgenden Weise vertheilt:

$NO_2\frac{NO_2\ H}{H\ \ H}H$, $NH_2\frac{H\ H}{H\ H}N = N\frac{H\ H}{H\ H}H$

o-Dinitrobenzol p-Amidoazobenzol. Anschütz.

er in die drei Tribrombenzole überführte. Körner zeigte, dass bei der Umwandlung der drei bekannten Dibrombenzole mittelst der Mononitrodibrombenzole in Tribrombenzole das erste Dibrombenzol zwei verschiedene Tribrombenzole liefert, das zweite drei verschiedene Tribrombenzole, das dritte dagegen nur ein Tribrombenzol. Vom Sechseckschema für Benzol ausgehend, folgert Körner, dass das erste Dibrombenzol die beiden Bromatome in Ortho-, das zweite in Meta-, das dritte in Parastellung besitzt. Damit war auch die absolute Stellung der Bromatome in den drei Tribrombenzolen und die Constitution der 6 Mononitrobenzole bewiesen. Die folgenden Schemata veranschaulichen dies ohne weiteres, die H-Atome sind der Uebersichtlichkeit wegen fortgelassen:

Br Br | Br Br | Br Br

Br NO₂ Br | Br Br NO₂ | Br NO₂ Br | Br Br NO₂ | NO₂ Br Br | Br NO₂ Br

Br Br Br | Br Br Br | Br Br Br | Br Br Br | Br Br Br | Br Br Br

Eine Umkehrung dieser Beweisführung, wenn man so sagen darf, liegt in dem von P. Griess experimentell verwirklichten Gedankengang vor (B. 5, 192; 7, 1223). Es gibt 6 isomere Diamidobenzoësäuren, dasjenige Diamidobenzol, welches bei der CO_2-Abspaltung aus 2 dieser 6 Säuren entsteht, ist die o-Verbindung, dasjenige, welches aus 3 dieser 6 Säuren entsteht, die m-Verbindung, und dasjenige, welches aus der sechsten Säure entsteht, die Paraverbindung:

NH_2 NH_2 CO_2H | NH_2 NH_2 CO_2H | NH_2 CO_2H NH_2 | NH_2 NH_2 CO_2H | NH_2 CO_2H NH_2 | NH_2 CO_2H NH_2

NH_2 NH_2 | NH_2 NH_2 | NH_2 NH_2

Die Constitution der Benzolderivate, die Seitenketten enthalten, wird durch Umwandlung in Benzolcarbonsäuren ermittelt. Für die drei Phtalsäuren oder Benzoldicarbonsäuren folgt die Constitution aus folgenden Thatsachen (B. 4, 501):

Die durch Oxydation von Naphtalin erhaltene Phtalsäure ist die [1,2]- oder Orthobenzoldicarbonsäure. Das Naphtalin besteht aus zwei Benzolkernen, denen zwei in Orthostellung zu einander befindliche C-Atome gemeinsam sind.

Oxydirt man Nitronaphtalin, so entsteht Nitro-o-phtalsäure, die man in Phtalsäure umwandeln kann; oxydirt man das aus Nitronaphtalin durch Reduction erhaltene Amidonaphtalin, so entsteht o-Phtalsäure, indem durch Oxydation einmal die eine, das andere Mal die andere Seite des Naphtalinmoleculs zerstört wird. Dies beweist einerseits die Constitution des Naphtalins, andererseits die Constitution der Phtalsäure als o-Dicarbonsäure des Benzols:

NO_2 H — NO_2

H H — H — CO_2H

H H — H — CO_2H

H H — H H — H

H H — NH_2 H — H

H H — H — CO_2H — H

H H — H — CO_2H — H

Naphtalin = $C_{10}H_8$ — H H — H

α-Amidonaphtalin — Benzol-o-dicarbonsäure Phtalsäure.

Die sog. Isophtalsäure ist Benzol-m-dicarbonsäure, weil sie aus dem Isoxylol durch Oxydation erhalten werden kann. Das Isoxylol ist m-Dimethylbenzol, wie seine Bildung aus Mesitylensäure, dem ersten Oxydationsproduct des Mesitylens, dem [1,3,5]-Trimethylbenzol, beweist:

CH_3	CH_3	CH_3	CO_2H
H H	H H	H H	H H
CH_3 CH_3	CO_2H CH_3	H CH_3	H CO_2H
H	H	H	H
Mesitylen [1,3,5]-Trimethylbenzol	Mesitylensäure	Isoxylol [1,3]-Dimethylbenzol	Isophtalsäure Benzol-[1,3]-dicarbonsäure.

Der Nachweis, dass im Mesitylen [1,3,5]-Trimethylbenzol vorliegt, rührt von Ladenburg her, der zeigte, dass die drei nicht substituirten Wasserstoffatome des Mesitylens gleichwerthig sind (A. **179**, 174):

	a	b	c		a	b	c			a	b	c
↓ $C_6(CH_3)_3$	H	H	H									
↓ $C_6(CH_3)_3$	NO_2	NO_2	H									
↓ $C_6(CH_3)_3$	NO_2	NH_2	H →	$C_6(CH_3)_3$	NO_2	H	H					
↓ $C_6(CH_3)_3$	NO_2	$NHCOCH_3$	H	↓ $C_6(CH_3)_3$	NH_2	H	H					
↓ $C_6(CH_3)_3$	NO_2	$NHCOCH_3$	NO_2	↓ $C_6(CH_3)_3$	$NHCOCH_3$	H	H					
↓ $C_6(CH_3)_3$	NO_2	NH_2	NO_2	↓ $C_6(CH_3)_3$	$NHCOCH_3$	NO_2	H	oder	$C_6(CH_3)_3$	$NHCOCH_3$	H	NO_2
↓ $C_6(CH_3)_3$	NO_2	H	NO_2	↓ $C_6(CH_3)_3$	NH_2	NO_2	H	oder	↓ $C_6(CH_3)_3$	NH_2	H	NO_2
	b = c				a = b					a = c		

An der Hand des Schemas lässt sich der Gang des Beweises leicht übersehen. Aus Mesitylen entsteht Dinitromesitylen, dessen NO_2-Gruppen die Wasserstoffatome a und b ersetzen mögen, aus diesem Nitroamido-, Nitroacetamido-, Dinitroacetamido-, Dinitroamido- und Dinitromesitylen, identisch mit dem Ausgangskörper, folglich sind b und c gleichwerthig. Das Nitroamidomesitylen, in dem wir die NH_2-Gruppe in b annahmen, liefert Mononitro-, Monoamido-, Monoacetamido-, Monoacetamidonitro-, Monoamidonitromesitylen, identisch mit dem ersten, durch Reduction von Di-

nitromesitylen erhaltenen Nitroamidomesitylen, folglich sind a und b, oder a und c gleichwerthig; da aber b und c als gleichwerthig erkannt wurden, so ist die Gleichwerthigkeit der drei nicht substituirten Wasserstoffatome des Mesitylens erwiesen, das Mesitylen ist symmetrisch, folglich müssen in ihm die drei Methylgruppen die Stellung [1,3,5] einnehmen.

Für die dritte Benzoldicarbonsäure, die Terephtalsäure, bleibt also nur die 1,4-Stellung übrig, was sich auch auf folgende Weise zeigen lässt: Die Terephtalsäure entsteht aus p-Dimethylbenzol, dieses aus p-Bromtoluol (durch Jodmethyl und Natrium). p-Bromtoluol liefert durch Oxydation p-Brombenzoësäure; p-Brombenzoësäure und p-Oxybenzoësäure gehören in dieselbe Reihe, denn die p-Oxybenzoësäure entsteht aus derselben p-Amidobenzoësäure mittelst der Diazoverbindung, aus der auch die p-Brombenzoësäure erhalten werden kann. Von der p-Oxybenzoësäure aber wurde weiter oben (S. 34) gezeigt, dass ihre Hydroxylgruppe ein Wasserstoffatom vertritt, dass zu keinem anderen Wasserstoffatom des Benzols symmetrisch liegt.

Mit den Diderivaten des Benzols, die keine kohlenstoffhaltigen Radicale als Substituenten haben, stehen die drei Phtalsäuren in genetischen Beziehungen. Die drei Dinitrobenzole lassen sich in Nitroamido-, Bromnitro-, Bromamido- und Dibrombenzole einerseits, in Nitrocyan-, Nitrocarboxyl-, Amidocarboxyl-, Cyancarboxyl- und Phtalsäuren andrerseits durch Reactionen umwandeln, bei denen intramolekulare Atomverschiebungen nicht beobachtet wurden (B. **18**, 1492, 1496):

$$C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}NO_2\\NO_2\end{smallmatrix} \rightarrow C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}NO_2\\NH_2\end{smallmatrix} \rightarrow C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}NO_2\\Br\end{smallmatrix} \rightarrow C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}NH_2\\Br\end{smallmatrix} \rightarrow C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}Br\\Br\end{smallmatrix}$$

$$C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}NO_2\\CN\end{smallmatrix} \rightarrow C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}NO_2\\CO_2H\end{smallmatrix} \rightarrow C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}NH_2\\CO_2H\end{smallmatrix} \rightarrow C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CN\\CO_2H\end{smallmatrix} \rightarrow C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CO_2H\\CO_2H\end{smallmatrix}$$

Ein weiterer Beweis ergibt sich aus den Derivaten der drei isomeren Xylole. Es leiten sich ab:

vom Metaxylol 3 Nitroxylole, Xylidine und Xylenole,
vom Orthoxylol 2 Nitroxylole, Xylidine und Xylenole,
vom Paraxylol 1 Nitroxylol.

Es folgt daraus, dass

das Meta- oder Isoxylol und die Isophtalsäure die Stellung [1,3],
das Orthoxylol und die Phtalsäure die Stellung [1,2],
das Paraxylol und die Terephtalsäure die Stellung [1,4]

besitzen (B. **18**, 2687).

Dass in den Orthoverbindungen in der That zwei benachbarte C-Atome des Benzolkerns die Seitengruppen festhalten, ergibt sich ferner aus ihrer Fähigkeit zu einfachen Reactionen, bei welchen durch Vereinigung der Seitenketten carbo- und besonders heterocyclische Condensationsproducte entstehen (vgl. o-Phenylendiamin, o-Amidophenol, o-Amidothiophenol, o-Amidobenzaldehyd, o-Phtalsäure, o-Oxyzimmtsäure u. a. m.). Ferner sprechen auch krystallographische Gründe dafür, dass die Metaverbindungen in der Mitte zwischen den Ortho- und Paraverbindungen stehen (Zeitschr. f. Kryst. 1879, 171; B. **18**, R. 148).

Das Sechseckschema des Benzols drückt mithin nicht nur alle Isomerieverhältnisse der Benzolderivate aus, sondern verdeutlicht bis zu einem gewissen Grade auch ihr chemisches und physikalisches Verhalten.

Isomerie der Polysubstitutionsproducte des Benzols. Wenn im Benzol drei oder mehr Wasserstoffatome ersetzt sind, so muss man zwei Fälle unterscheiden: die substituirenden Gruppen sind gleich oder un-

gleich. Im ersteren Falle sind von den Triderivaten, wie $C_6H_3(CH_3)_3$, je drei Isomere möglich mit den Stellungen:

[1, 2, 3] [1, 2, 4] und [1, 3, 5].

Man bezeichnet dieselben

als *benachbarte* . [1, 2, 3] oder v = vicinale,
als *unsymmetrische* [1, 2, 4] oder as = asymmetrische,
als *symmetrische* . [1, 3, 5] oder s = symmetrische Triderivate.

Für die Tetraderivate mit vier gleichen Gruppen $C_6H_2X_4$ sind, wie für die Triderivate, ebenfalls drei isomere Structurfälle möglich:

[1, 2, 3, 4]	[1, 2, 4, 5]	[1, 2, 3, 5]
v = benachbart	s = symmetrisch	as = unsymmetrisch.

Bei fünf oder sechs gleichen Gruppen ist nur je eine Modification möglich; es gibt nur ein Pentachlorbenzol C_6HCl_5, nur ein Hexachlorbenzol C_6Cl_6.

Sind die substituirenden Gruppen ungleich, so ist die Zahl der möglichen Isomeren weit grösser; man kann dieselben leicht aus dem Sechseckschema ableiten. So entsprechen der Formel der Dinitrobenzoësäure $C_6H_3(NO_2)_2CO_2H$ sechs isomere Körper:

[1, 2, 3] [1, 2, 4] [1, 2, 5] [1, 2, 6] [1, 3, 4] [1, 3, 5]

die Carboxylgruppe an Stelle 1 gedacht.

Die Constitution der Polysubstitutionsproducte des Benzols wird aus den genetischen Beziehungen zu Disubstitutionsproducten des Benzols von bekannter Constitution abgeleitet.

Constitution des Benzolkerns.

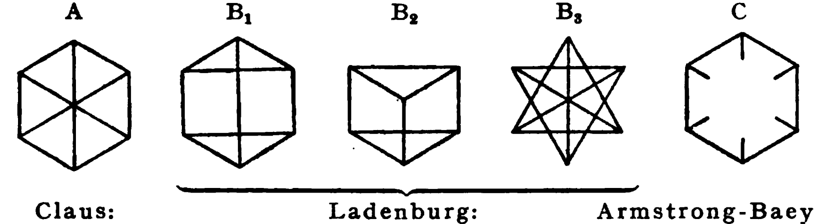
Nach der 1865 von Kekulé aufgestellten Benzolformel sind die 6 Kohlenstoffatome miteinander abwechselnd einfach und doppelt zu einem geschlossenen Ringe verbunden (S. 27). Diese Annahme gibt ein umfassendes Bild des Gesammtverhaltens der Benzolderivate: 1) Sie veranschaulicht die synth. Bildungsweisen der Benzolderivate (s. S. 42), sowie der condensirten Benzole, des Naphtalins, Phenanthrens u. a. m., was auch durch alle neueren Synthesen, wie die des α-Naphtols aus Phenylisocrotonsäure u. a. m. bestätigt wird (vgl. auch B. **24**, 3117). 2) Sie steht im Einklang mit den Spaltungsreactionen des Benzolkerns (S. 45). 3) Sie gibt eine einfache Erklärung dafür, dass die Orthoderivate, wegen der benachbarten Stellung der zwei Seitengruppen, befähigt sind, Anhydridverbindungen und zahlreiche auf einer Orthocondensation beruhende Derivate zu bilden. Deutlich ergibt sich auch aus der Chinolinringbildung die angenommene Benzolformel (A. **280**, 1). 4) Die Existenz von 3 zweiwerthigen Bindungen erklärt in einfacher Weise, ohne neue Hypothesen, die Fähigkeit der Benzolderivate Additionsproducte zu bilden (S. 2). Freilich findet die Addition bei den normalen Benzolderivaten meist nicht ebenso leicht statt (vgl. übrigens A. **277**, 76), wie bei den Aethylenbindungen der Methankörper; allein aliphatische Olefinverbindungen zeigen in dieser Hinsicht ebenfalls graduelle Unterschiede im Additionsvermögen (s. Allylalkohol, Bd. I). Ueber die Annahme von Parabindungen im Benzol vgl. v. Baeyer, A. **269**, 181. 5) Ferner sprechen verschiedene physikalische Eigenschaften dafür, dass in den Benzolkörpern ganz ähnliche Doppelbindungen enthalten sind, wie in den Aethylenderivaten. So ergibt das specif. Brechungsvermögen nach Brühl (B. **27**, 1065), dass in den Benzolderivaten 3, im Naphtalin aber 5 Aethylen-

bindungen CH=CH bestehen (Bd. I) (vgl. dagegen Nasini B. **23**, R. 276). Auch die specif. Volume der Benzolkörper scheinen für die Existenz von 3 Doppelbindungen zu sprechen (Bd. I).

Die Benzolformel von Kekulé giebt aber keinen vollen Ausdruck für die völlige Symmetrie des Benzolkerns; denn nach ihr müssten die Orthoderivate [1,2] und [1,6] verschieden sein und müssten je 4 Diderivate des Benzols existiren — wenn man nicht mit Kekulé Oscillationen der benachbarten Benzolkohlenstoffatome annimmt (A. **162**, 86; B. **5**, 463; A. **279**, 195). Vielleicht findet bei der Bildung eines Orthodiderivats dann eine Verschiebung der doppelten Bindungen statt, wenn die substituirenden Gruppen an zwei einfach miteinander gebundene Ringkohlenstoffatome getreten sind, so dass immer dasjenige Diderivat entsteht, bei welchem die substituirenden Gruppen an zwei doppelt miteinander gebundenen Kohlenstoffatomen stehen. Die leichtere völlige Oxydation der o-Diderivate gegenüber den entsprechenden m- und p-Diderivaten würde damit im Einklang stehen.

Immerhin lässt sich nicht in Abrede stellen, dass in der Voraussage der Existenz zweier statt einer Modification eines Orthodisubstitutionsproductes eine Schwäche der Kekulé'schen Benzolformel liegt. Auch ist zu bemerken, dass die vielfachen Analogien, die zwischen den Ortho- und Paraderivaten gegenüber den Metaderivaten vorwalten (vgl. Chinon und Chinonderivate), durch diese Formel nicht genügend zum Ausdruck kommen. Wir geben ihr in diesem Lehrbuch trotzdem den Vorzug vor den anderen Benzolformeln, weil sie eine einheitliche Auffassung der aromatischen und der aliphatischen Verbindungen vermittelt.

Von den von anderen Seiten aufgestellten Benzolformeln möge hier auf die *Diagonalformel* von Claus (A), auf die *Prismenformel* von Ladenburg (B_1, B_2, B_3) und auf die *centrische Formel* von Armstrong und von Baeyer (C) hingewiesen werden:



Claus: Diagonalformel — Ladenburg: Prismenformel — Armstrong-Baeyer: Centrische Formel.

Nach den Formeln A und B sind im normalen Benzolkern keine Doppelbindungen vorhanden. Das Bestehen der 9 einwerthigen Bindungen sollte durch die specif. Volume der Benzolverbindungen und besonders durch ihre Verbrennungswärme erwiesen werden (Theorie der Bildungswärme von J. Thomsen, B. **13**, 1808; **19**, 2944). Nach den neueren Untersuchungen aber sprechen die specif. Volume vielmehr für die Existenz von 3 Doppelbindungen im Benzolkern, und die aus der Verbrennungswärme abgeleiteten Schlussfolgerungen scheinen nicht unwiderleglich (Brühl, J. pr. Ch. [2] **49**, 201).

Die Prismenformel von Ladenburg trägt »allen statischen Verhältnissen des Benzols Rechnung« und verdeutlicht die Isomerieverhältnisse der Benzolderivate. Aber sie verneint alle Doppelbindungen, die in den theilweise reducirten Benzolkernen der Di- und Tetrahydroadditionsproducte erwiesen sind, sie stellt eine räumliche Anordnung der 4 Affinitäten der

Kohlenstoffatome des Benzolkerns auf, welche in den Methankörpern keine Analogie findet, und lässt nach ihrem Urheber »für alle Bildungs- und Zersetzungsweisen der Benzolkörper der Formel von Kekulé den Vorrang« (B. **23**, 1010).

Die Diagonalformel von A. Claus, mit einem sechsseitigen Benzolringe und diagonalen oder centralen Bindungen, verdeutlicht gleich dem Sechseckschema alle Isomerieverhältnisse der Benzolderivate und hat den Vorzug para- und orthoständige Additionen beliebig möglich erscheinen zu lassen, indem sie zugleich in den Di- und Tetrahydrobenzolen doppelte Kohlenstoffbindungen zulässt (B. **20**, 1422; J. pr. Ch. [2] **49**, 505). Aber sie stellt ebenfalls eine analogielose räumliche Anordnung der 4 Kohlenstoffaffinitäten und eine eigenthümliche centrale Valenz von anderer Art als die zwei Ringvalenzen auf.

Die in neuester Zeit von Baeyer aufgestellte *centrische* Formel ist der Diagonalformel äusserlich ähnlich, nimmt aber keine centrischen Bindungen an, sondern lässt den Zustand der vierten Valenzen des Kohlenstoffs unbestimmt und setzt nur fest, dass sie einen centrisch gerichteten Druck ausüben; sie kehrt so zu dem Sechseckschema von Kekulé zurück, das von einer Erklärung der Bindungsweise der vierten Valenzen zunächst Abstand nimmt (B. **23**, 1272; **24**, 2689; A. **269**, 145; B. **24**, R. 728).

In etwas anderer Weise hat neuerdings Thiele die geforderte Symmetrie des Benzolkerns zu begründen gesucht. Bezugnehmend auf das Verhalten von Substanzen mit benachbarten Doppelbindungen macht er die Annahme, dass bei gewöhnlichen Doppelbindungen »Restvalenzen« verbleiben, von denen sich bei benachbarten Doppelbindungen je zwei gegenseitig absättigen können. Indem im Benzolkern consequenter Weise eine derartige Absättigung sämmtlicher Restvalenzen der drei Aethylenbindungen gegeneinander angenommen wird, zeigen sich die 6 C-Atome durch 6 »inactive« Doppelbindungen verbunden (A. **308**, 213; **311**, 194).

Auf stereochemischer Grundlage beruhen einige Constitutionsformeln für das Benzol, so die Oktaëderformel von Thomson (B. **19**, 2944) und besonders das Benzolmodell von Sachse (B. **21**, 2530; Z. f. physik. Ch. **11**, 214; **23**, 2062; vgl. a. C. 1897 II, 545), sowie das von J. Loschmidt (Wien. Akad. Ber. 1890, Bd. 99, Abt. II, S. 20). Eine Zusammenstellung der Benzolformeln findet sich Ch. Ztg. (1894) **18**, 155. Neuere Diskussionen der verschiedenen stereochemischen Formeln siehe auch B. **35**, 526, 703 u. C. 1902 II, 350.

Benzolringbildungen.

Die kernsynthetischen Reactionen aliphatischer Substanzen, bei denen Benzolringbildung eintritt, sind vor allem deshalb wichtig, weil sie die aliphatischen mit den aromatischen Verbindungen genetisch verknüpfen; sie sollen daher vor Abhandlung der einzelnen Körperklassen übersichtlich zusammengestellt werden und zwar in der Reihenfolge, in der die Ausgangskörper bei den aliphatischen Substanzen (Bd. I) abgehandelt worden sind.

1. CH_4, Methan liefert durch eine glühende Röhre geleitet u. a. *Benzol.*

2. $3CH{\equiv}CH$, Acetylen polymerisirt sich bei Rothgluth zu *Benzol.*

3a. $3CH{\equiv}C.CH_3$, Allylen polymerisirt sich mit conc. SO_4H_2 zu [1,3,5]-*Trimethylbenzol* oder Mesitylen.

3b. $3CH_3.C{\equiv}C.CH_3$, Crotonylen polymerisirt sich zu *Hexamethylbenzol.*

4. CCl_4, Perchlormethan, und $CCl_2{=}CCl_2$, Perchloraethylen, liefern durch eine glühende Röhre geleitet *Perchlorbenzol*; vgl. auch *Perbrombenzol* (S. 64).

5. $3CH{\equiv}CBr$, Monobromacetylen polymerisirt sich zu [1,3,5]-*Tribrombenzol*.

6. $C_6H_{13}J$, Hexyljodid liefert mit Chlorjod: *Hexachlorbenzol*, mit Brom: *Hexabrombenzol*.

7a. $(CH_3)_2C{:}CH.CH_2.CH_2C(CH_3){:}CH.CHO$, Geranial oder Citral liefert mit Kaliumbisulfat [1,4]-*Isopropyltoluol* oder *Cymol*.

7b. $CH_3.CH_2CH{:}C(CH_3)CH{:}CH.COCH_3$, aus Methylaethylacroleïn und Aceton entstehend, liefert *Pseudocumol*.

7c. $(C_3H_7).CH_2CH{:}C(C_3H_7).CH{:}CH.CO.CH_3$, aus 2 Mol. Isovaleraldehyd und 1 Mol. Aceton, liefert *Diisopropyltoluol* (B. **28**, R. 608).

8a. $3CH_3COCH_3$, Aceton gibt mit SO_4H_2 [1,3,5]-*Trimethylbenzol* oder *Mesitylen*.

8b. $3CH_3CO.CH_2CH_3$, Methylaethylketon giebt [1,3,5]-*Triaethylbenzol*.

8c. $3CH_3CO.CH_2CH_2CH_3$, Methyl-n-propylketon giebt [1,3,5]-*Tri-n-propylbenzol*.

9. 6CO, Kohlenoxyd verbindet sich mit Kalium in der Hitze zu *Hexaoxybenzol-Kalium*.

10. $3CH_3CH_2CH_2COCl$, Butyrylchlorid wird durch Al_2Cl_6 zu *Triaethylphloroglucin* condensirt.

11. $3CH{\equiv}C.CO_2H$, Propiolsäure polymerisirt sich im Sonnenlicht zu [1,3,5]-*Benzoltricarbonsäure* oder *Trimesinsäure*.

12. $3NO_2CH(CHO)_2$, Nitromalonsäurealdehyd giebt beim Zersetzen seines Na-Salzes sym. *Trinitrobenzol*.

13. $NO_2.CH(CHO)_2$, Nitromalonsäurealdehyd und CH_3COCH_3 Aceton liefern p-*Nitrophenol* (B. **28**, 2597; C. 1899 II, 609).

14. $3CH_3.CO.CH{=}CHOH$, Oxymethylenaceton oder Formylaceton condensirt sich leicht zu [1,3,5]-*Triacetylbenzol* $C_6H_3(COCH_3)_3$.

15a. $2CH_3CO.CO.CH_3$, Diacetyl condensirt sich mit Alkalien zu p-*Xylochinon* oder [2,5]-*Dimethylchinon*.

15b. $2CH_3.CO.CO.CH_2CH_3$, Acetylpropionyl giebt *Durochinon* oder *Tetramethylchinon*.

16. $3CH(OH){=}CH.CO_2C_2H_5$, Oxymethylenessigester oder Formylessigester, sowie dessen dimoleculares Condensationsproduct, die Cumalinsäure, condensiren sich leicht zu Estern der [1,3,5]-*Benzoltricarbonsäure* oder *Trimesinsäure*; dieselbe Säure entsteht auch durch Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Ameisen- und Chloressigester (C. 1898 II, 472).

17. $4CH_3COCO_2H$, Brenztraubensäure condensiren sich beim Erwärmen mit Natronlauge unter Austritt von Oxalsäure und Wasser zu *Methyldihydrotrimesinsäure*, welche leicht unter Abspaltung von CO_2 und Wasserstoff in *Uvitinsäure* übergeht.

18. $2CHOCH_2CH_2COOH$ β-Formylpropionsäure geben *Terephtalsäure* oder p-*Benzoldicarbonsäure*.

19. $2CH_3CO.CHNa.CO_2C_2H_5$, Natriumacetessigester und $CHCl_3$, Chloroform setzen sich miteinander zu *Oxyuvitinsäureester* oder *Oxymethylisophtalsäureester* um, der sich auch direct aus Methenylbisacetessigester $CH\begin{cases}CH(CO_2C_2H_5)COCH_3\\C(CO_2C_2H_5)COCH_3\end{cases}$ mit Natriumalkoholat bildet.

20. $2ROCOCH{:}CH.CH_2COOR$, Glutaconsäureester vereinigen sich unter der Einwirkung von Natriumaethylat unter Abspaltung von 1 Mol. Alkohol und Essigester zu *4-Oxyisophtalsäureester* (B. **37**, 2117).

21. $\underset{\text{O———CO}}{CH_3C{:}CH.CO.CH.COCH_3}$, Dehydracetsäure liefert *Orcin* oder *3,5-Dioxytoluol*.

22. $2CH_3CO.CH_2.CO.CO_2C_2H_5$, Acetonoxalester condensirt sich zu *Oxytoluylsäureester*.

23a. $CH_3.CH_2CH{:}C(CH_3).CH{:}C(COOR)_2$ aus Methylaethylacroleïn und Malonester liefert mit Natriumalkoholat *Oxymesitylensäure*.

23b. $(CH_3)_2{:}CH.CH_2.CH_2.C(CH_3){:}CH.CH{:}C(COOR)_2$ Citralidenmalonester liefert *3-Isoamenyl-4-methylsalicylsäure*.

Ob bei der Bildung von *Mellithsäure* oder *Benzolhexacarbonsäure* $C_6(CO_2H)_6$ durch Oxydation von Holzkohle oder Graphit eine Synthese stattfindet, ist zweifelhaft; vielleicht ist diese Reaction als die Umwandlung eines aus 12 Kohlenstoffatomen bestehenden Kohlenstoffmoleculs aufzufassen.

Ueberblicken wir nochmals diese Reactionen, bei welchen Fettkörper durch Kernsynthesen in Benzolabkömmlinge verwandelt wurden, so ergiebt sich folgendes:

1) Einige gesättigte Verbindungen wie Methan (1) und Tetrachlormethan (4) liefern in der Hitze, durch *Pyrocondensation* den Benzolring. Viele Benzolabkömmlinge, wie Benzol und Methylbenzole, einfache Amido- und Oxybenzole, zeichnen sich durch eine bemerkenswerthe Beständigkeit gegen hohe Temperaturen aus (s. Steinkohlentheer, S. 52).

2) Bei der *Perchlorirung* mancher aliphatischer Verbindungen wurde das Auftreten von Perchlorbenzol beobachtet, besonders leicht geht Hexyljodid (6) in Perchlor- und Perbrombenzol über. 3) Eine grössere Anzahl aliphatischer Acetylenverbindungen, die ein dreifach gebundenes Kohlenstoffatompaar enthalten, liefern unter *Polymerisation* durch Vereinigung von drei gleichartigen Molecülen Benzolabkömmlinge. Am schwierigsten erfolgt die Polymerisation von Acetylen zu Benzol (2). Viel leichter polymerisirt sich Bromacetylen (5). Allylen (3a) und Crotonylen (3b) bedürfen Schwefelsäure, Propiolsäure (11) Sonnenlicht zur *aromatischen Polymerisation*.

Die anderen oben zusammengestellten aliphatischen Verbindungen, welche sich zu aromatischen Substanzen zu condensiren vermögen, *aromatische Condensation* zeigen, enthalten Kohlenstoff und Sauerstoff in doppelter Bindung, viele sind Ketone, oder sie enthalten die Oxymethylengruppe. 4) Auf einer unmittelbaren *Additionsreaction* beruht die Bildung von Hexaoxybenzolkalium aus Kohlenoxyd und Kalium (9). *Hydrolytische Condensationen* sind: 5) die einfache Ringschliessung beim Uebergang von Citral oder Geranial und anderer hochmolekularer Ketoolefine in Cymol, Pseudocumol und Diisopropyltoluol (7a, b, c), sowie die Condensation von Dehydracetsäure zu Orcin (20), welche unter CO_2-Abspaltung verläuft. 6) Die Condensation von Aceton, Methylaethyl- und Methyl-n-propylketon zu [1,3,5]-Trialkylbenzolen (8a, 8b, 8c); eine ähnliche Reaction ist die unter dreimaliger HCl-Abspaltung aus Butyrylchlorid erfolgende Condensation zu Triaethylphloroglucin (10); sowie die Condensation zweier Mol. β-Formylpropionsäure unter Abspaltung von Wasser

und Wasserstoff zu Terephtalsäure (18). Verwandt mit diesen Condensationen sind 7) die Condensationen des Nitromalonsäurealdehyds und der Oxymethylenverbindungen (12, 13, 14, 16); ferner 8) die Condensation der α-Diketone (15a, 15b) zu Chinonen, 9) von Acetonoxalsäure zu Oxytoluylsäure (22) und schliesslich 10) die Condensation von Chloroform und Natriumacetessigester zu Oxyuvitinsäureester, wobei der Methenylbisacetessigester als Zwischenproduct angenommen werden darf (19). 11) Die Bildung homologer Salicylsäuren aus Alkenylidenmalonestern mit Natriumalkoholat (23a, 23b) beruht auf einer intramolecularen Acetessigestercondensation.

Eigenartig verläuft die Condensation der Brenztraubensäure zu Methyldihydrotrimesin- bez. Uvitinsäure (17), wobei sich zunächst Oxalsäure abspaltet.

An diese Benzolringbildungsreactionen schliessen sich noch verschiedene Reactionen, die zu hydroaromatischen Verbindungen führen, die mit Benzolabkömmlingen in nahen genetischen Beziehungen stehen. Hier sollen die folgenden angeführt werden:

1. Natriummalonsäureester condensirt sich zu Phloroglucindicarbonsäureester, der auch aus Acetondicarbonsäureester und Malonsäureester entsteht (B. **29**, R. 1117), Natriumacetondicarbonsäureester condensirt sich zu Dioxyphenylessigdicarbonsäureester (vgl. B. **31**, 2014; C. 1897 II, 741); alle diese Condensationsproducte sind wahrscheinlich Hexahydrobenzolabkömmlinge.

Vgl. auch die Condensationen von Natriumacetondicarbonsäureester mit Jod zu Hydrochinontetracarbonsäureester (B. **30**, 2569), mit Aethoxymethylenacetessig- und mit Aethoxymethylenmalonsäureester zu Oxytrimesinsäureester bez. Resorcintricarbonsäureester (C. 1899 II, 1018, 1020).

2. Bernsteinsäureester condensirt sich mit Natrium zu Succinylobernsteinsäureester.

3. 1,5-Diketoverbindungen, welche endständig neben einer CO-Gruppe eine CH_3- oder CH_2R-Gruppe enthalten, condensiren sich zu cyclischen Aldolen der Hexamethylenreihe, die leicht unter H_2O-Abspaltung in Ketotetrahydrobenzolderivate übergehen. Methylenbisacetessigester, α,γ-Diacetylglutarsäureester giebt so Methylketotetramethylendicarbonester. — Aehnlich liefert der γ-Acetylbuttersäureester $CH_3CO.CH_2.CH_2.CH_2.COOC_2H_5$ mit Natriumaethylat: Dihydroresorcin, welches umgekehrt durch Spaltung wieder in γ-Acetylbuttersäure übergehen kann (vgl. Benzolringspaltungen).

Einige andere Methoden zur Synthese hydroaromatischer Verbindungen wurden S. 4 u. 5 erwähnt.

Benzolringspaltungen.

Wie schon hervorgehoben wurde, sind die Benzolderivate im Allgemeinen ausgezeichnet durch die Festigkeit des Benzolringes. Um den Benzolring zu spalten, behandelt man daher die geeigneten Benzolderivate mit Reagentien, welche die Doppelbindungen des Kernes theilweise oder ganz lösen. Der Aufspaltung geht demnach stets die Bildung hydroaromatischer Zwischenproducte voraus, die man meist nicht festhalten

konnte. Manchmal erhält man Spaltungsproducte, welche im Molecül noch die sechs Kernkohlenstoffatome als offene Kette enthalten, meist Bruchstücke der Aufspaltungsproducte, in einigen Fällen pentacarbocyclische Verbindungen, entstanden aus hexacarbocyclischen α-Diketonen.

Am leichtesten erwiesen sich Phenole, Amidophenole, Chinone, Oxychinone und Phenolcarbonsäuren der Ringspaltung zugänglich.

1. **Aufspaltung durch gelinde Oxydation.** Während heftig wirkende Oxydationsmittel den Benzolkern in Kohlendioxyd, Ameisensäure und Oxalsäure umwandeln, gelingt es mit Hilfe des Ozons, eine glatte und ausserordentlich durchsichtige Spaltung des Benzols zu erzielen. Es bildet sich hierbei zunächst durch Addition von drei Molecülen Ozon an die drei Doppelbindungen des Benzolkernes das Ozobenzol oder Benzoltriozonid $C_6H_6O_9$, das durch Einwirkung von Wasser in drei Molecüle Glyoxal zerfällt (Harries):

```
          O—O
         /\ |
        CH  O                    OCH
       / \ /                       \
   O—CH  CH                 OCH     CHO
 O<  |    |    + 3H2O  =     |              + 3H2O2
   O—CH  CH                 OCH     CHO
       \ / \                          /
        CH  O                    OCH
         \/ |
          O—O
```

Diese Spaltung bildet eine der kräftigsten Stützen für die Kekulésche Benzolformel. In ähnlicher Weise, wie das Benzol verhalten sich auch die homologen Benzolkohlenwasserstoffe.

Das Brenzcatechin oder [1,2]-Dioxybenzol $C_6H_4[1,2](OH)_2$ und die Protocatechusäure oder [3,4]-Dioxybenzoësäure $CO_2H[1]C_6H_3[3,4](OH)_2$ werden durch salpetrige Säure zu Dioxyweinsäure oxydirt (Kekulé).

Das Hydrochinon oder [1,4]-Dioxybenzol und das aus diesem durch Oxydation leicht entstehende Chinon werden durch Silbersuperoxyd in Maleïnsäure und CO_2 gespalten (R. Kempf):

```
    COH              CO              COOH
   //  \            /  \            /
 HC    CH         HC    CH        HC
 ||    |   ——→    ||    ||  ——→   ||          + 2CO2
 HC    CH         HC    CH        HC
   \  //            \  /            \
    COH              CO              COOH
```

Phenol C_6H_5OH wurde durch verdünnte Kaliumpermanganatlösung in Mesoweinsäure übergeführt (Döbner). Es ist wahrscheinlich, dass auch in diesem Falle zunächst Chinon und aus diesem Maleïnsäure entsteht, die mit MnO_4K in Mesoweinsäure (vgl. Bd. I) übergeht. Aus tert.-Butylphenol $(CH_3)_3C.C_6H_4OH$ und tert.-Amylphenol $C_2H_5(CH_3)_2C.C_6H_4OH$ entstehen Trimethyl- bez. Aethyldimethylbrenztraubensäure (R. Anschütz und G. Rauff). Durch Oxydation von o-Nitro-p-kresol mit rauchender Schwefelsäure entsteht β-Acetyl-acrylsäure (G. Schultz und O. Löw).

```
      C—CH₃            COCH₃
     /  \             /
   HC    CH         HC
   ||    |    ——→   ||
   HC    C.NO₂      HC
     \  //            \
      C—OH             COOH
```

2. **Aufspaltung durch gleichzeitige Chlorirung und Oxydation.** Benzol geht durch Behandlung mit Kaliumchlorat und Schwefelsäure unter Zwischenbildung von gechlortem Chinon in Trichlorphenomalsäure oder β-Trichloracetylacrylsäure (s. Bd. I) über, die mit Barytwasser in Chloroform und Maleïnsäure zerfällt (Kekulé und Strecker):

```
    CH             CO             CO₂H            CO₂H
   /  \\          /  \           /               /
 HC    CH       HC    CH       HC              HC
 ||    |   ——→  ||    ||  ——→  ||        ——→   ||         + HCCl₃
 HC    CH       HC    CCl      HC   CCl₃       HC
   \  //          \  /           \  /            \
    CH             CO             CO              CO₂H
 Benzol        Monochlor-   Trichlorphenomalsäure  Maleïnsäure.
               chinon    β-Trichloracetylacrylsäure
```

Aus Phenol, Salicylsäure oder Orthooxybenzoësäure $CO_2H[1]C_6H_4[2]OH$ und aus Gallussäure $CO_2H[1]C_6H_2[2,3,4](OH)_3$ entsteht durch Behandlung mit Kaliumchlorat und Salzsäure die Trichlorbrenztraubensäure oder Isotrichlorglycerinsäure $CCl_3C(OH)_2CO_2H$ (s. Bd. I).

Pikrinsäure oder [1OH2,4,6]-Trinitrophenol liefert mit Bleichkalk behandelt Chlorpikrin (s. Bd. I), mit Brom und Kalkmilch Brompikrin (s. Bd. I).

Besonders lehrreich sind die Methoden der Benzolkernspaltung, welche Zincke ausgebildet hat; sie bestehen in der Darstellung von gechlorten R-Hexen- und R-Hexylenketonen, aus geeigneten aromatischen Substanzen, und Spaltung der ersteren.

Es sollen im Nachfolgenden vier Beispiele herausgegriffen werden, von denen sich die drei ersten an die drei Dioxybenzole, das vierte an das [1,3,5]-Trioxybenzol oder Phloroglucin anknüpfen.

1. Mit Chlor behandelt geht Brenzcatechin oder o-Dioxybenzol zunächst in Tetrachlororthochinon, dieses in Hexachlor-o-diketo-R-hexen über. Schon beim Erwärmen mit Wasser erleidet die letztere Verbindung eine Umlagerung in Hexachlor-R-pentenoxycarbonsäure, die sich mit Chromsäure zu Hexachlorketo-R-penten oxydiren lässt. Mit Natronlauge spaltet sich das Hexachlor-R-pentenketon in Perchlorvinylacrylsäure, bei deren Reduction Aethylidenpropionsäure entsteht (B. **27**, 3364):

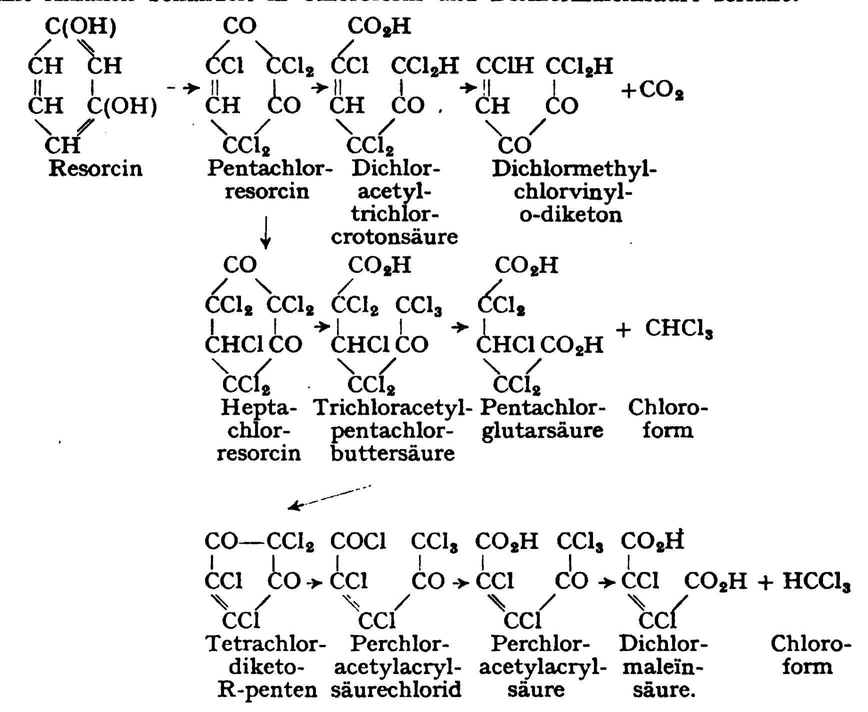
```
  CCl         CCl          CCl                   CCl              CCl            CH₂
 //  \       //  \        //  \                 //  \            //  \          /   \
CCl   CO    CCl   CO     CCl    \  /CO₂H       CCl    \         CCl   CO₂H     CH    CO₂H
 |     | →   |     |  →   |      C<        →    |      CO  →     |          →  ||
CCl   CO    CCl₂  CO     CCl₂  /   \OH         CCl₂  /          CCl             CH
 \\  /        \  /         \  /                  \  /            \\               \
  CCl         CCl₂         CCl₂                  CCl₂             CCl₂             CH₃
Tetra-     Hexachlor-   Hexachlor-R-          Hexachlor-       Perchlor-      Aethyliden-
chlor-o-   o-diketo-    pentenoxy-            keto-            vinyl-         propion-
chinon     R-hexen      carbonsäure           R-penten         acrylsäure     säure.
```

2. Einfacher verläuft die Spaltung des Hydrochinons. Durch Einwirkung von Chlor auf Hydrochinon oder Chinon, sowie von Kaliumchlorat und Salzsäure auf Phenol kann leicht Tetrachlorparachinon (Chloranil) er-

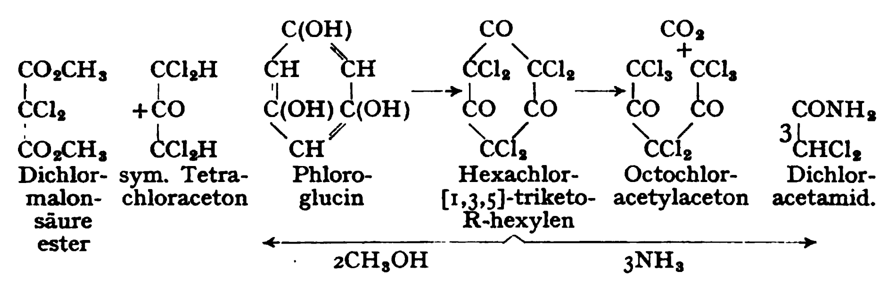
halten werden, aus diesen unter Chloraufnahme Hexachlor-paradiketo-R-hexen, welches mit alkoholischem Kali zu Perchloracroylacrylsäure aufgespalten wird. Diese letztere, sowie das Hexachlor-paradiketo-R-hexen selbst werden durch wässerige Natronlauge in Dichlormaleïnsäure und Trichloraethylen zerlegt (A. **267**, 1):

Tetrachlor-p-chinon → Hexachlor-p-diketo-R-hexen → Perchloracroyl-acrylsäure → Dichlor-maleïn-säure + Trichlor-aethylen.

3. Aus **Resorcin** entsteht mit Chlor in Eisessig Pentachlorresorcin, aus diesem Heptachlorresorcin; beide m-Diketochloride spalten sich schon mit kaltem Wasser auf, aus der Pentachlorverbindung entsteht Dichloracetyltrichlorcrotonsäure, aus der Heptachlorverbindung mit Chlor und Wasser Trichloracetylpentachlorbuttersäure. Die Dichloracetyltrichlorcrotonsäure liefert mit Wasser gekocht: Dichlormethylchlorvinyl-o-diketon. Die Trichloracetylpentachlorbuttersäure spaltet sich mit Alkalien, ähnlich wie die Trichloracetylacrylsäure, in Chloroform und Pentachlorglutarsäure. Behandelt man sie dagegen mit kochendem Wasser, so geht sie in Tetrachlordiketo-R-penten über, das sich mit Chlor in Perchloracetylacrylsäurechlorid verwandelt. Mit Wasser liefert das Chlorid die Säure selbst, die mit Alkalien behandelt in Chloroform und Dichlormaleïnsäure zerfällt:



4. Ganz ähnlich wie Resorcin verhält sich das Phloroglucin oder [1.3,5]-Trioxybenzol, indem es mit Chlor in Hexachlor-[1,3,5]-triketo-R-hexen übergeht. Das Triketon zerfällt mit Chlor und Wasser in Octochloracetylaceton, mit Methylalkohol in Dichlormalonsäuredimethylester und sym. Tetrachloraceton, mit Ammoniak in 3 Molecüle Dichloracetamid (B. **23**, 1706):



Bei den vier Beispielen findet die Aufspaltung zwischen einer CO-Gruppe und einer CCl_2-Gruppe eines Ketochlorides statt. Diese Reactionen hat Zincke zuerst in der Naphtalinreihe ausgebildet und sie zur Aufspaltung des einen Naphtalinkerns und zur Umwandlung von Naphtalin- in Indenabkömmlinge verwendet, später dehnte er sie auf die oben genannten Phenole und andere aromatische Verbindungen aus. In ähnlicher Weise führte Hantzsch die Spaltung des Phenols mit Chlor in alkalischer Lösung und seine Umwandlung in Cyclopentenderivate durch (B. **22**, 1238).

3. **Aufspaltung durch Reduction in alkalischer Lösung.** Diese Aufspaltung zeigen I. die o-Phenolcarbonsäuren bei der Reduction mit Natrium in amylalkoholischer Lösung. Als Zwischenproducte der Reduction sind wahrscheinlich Tetrahydrosäuren und deren Umlagerungsproducte: hydroaromatische o-Ketoncarbonsäuren, anzunehmen. Die letzteren verwandeln sich unter Aufnahme von Wasser in Pimelinsäuren; Salicylsäure liefert fast quantitativ n-Pimelinsäure, o-, m- und p-Kresotinsäure die drei isomeren Methylpimelinsäuren (Einhorn und Willstätter B. **28**, R. 744):

```
  COOH              COOH              COOH               COOH
   |                 |                 |                  |
   C                 C                 CH                 CH2
  / \\              / \               / \                /
CH   C.OH       CH2   COH         CH2   CO          CH2  COOH
||   |    ---->  |     |   ---->   |     |   ---->   |
CH   CH         CH2   CH2         CH2   CH2         CH2  CH2
  \ //              \ /               \ /                \ /
   CH               CH2               CH2                CH2
```

Mit demselben Erfolge ist diese Reaction auf die Naphtalin-o-oxycarbonsäuren (s. Naphtalinringspaltungen) übertragen worden.

II. Resorcin giebt bei der Reduction Dihydroresorcin, das bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat n-Glutarsäure liefert (Merling A. **278**, 32); bei mehrstündigem Erhitzen mit conc. Barytlösung auf 150—160° wird Dihydroresorcin unter H_2O-Aufnahme zu γ-Acetylbuttersäure gespalten (Vorländer B. **28**, 2348):

```
    C(OH)              CO              CO
   /    \\            /  \            /  \
 CH      CH         CH2  CH2       CH2  CH3
 ||      |    ----> |    |    ---> |
 CH      C(OH)      CH2  CO        CH2  COOH
   \    //            \  /            \  /
    CH                 CH2      .      CH2
```

Die Reaction kann rückläufig gemacht werden (vgl. S. 45).

I. Die einkernigen Benzolkohlenwasserstoffe.

Benzol, *Phen, Benzen* C_6H_6, F. + 5,4°, Kp.$_{760}$ 80,4°, ist der Grundkohlenwasserstoff der aromatischen Substanzen. Es entsteht bei der trockenen Destillation der Steinkohlen und findet sich daher im Steinkohlentheer, begleitet von einem ihm in den physikalischen Eigenschaften zum Verwechseln ähnlichen Körper, dem Thiophen (s. d.) C_4H_4S, und zahlreichen anderen Verbindungen. Reines Benzol entsteht beim Erhitzen von Benzoësäure oder Benzolpolycarbonsäuren mit Kalk. Synthetisch entsteht das Benzol aus Acetylen beim Erhitzen auf hohe Temperatur (Berthelot, 1870).

Man stellt das Benzol aus dem Steinkohlentheer durch Ausfractioniren dar und befreit es von Thiophen, dessen Vorhandensein sich mittelst der Indophenin- oder Phenanthrenchinonreaction (s. Thiophen) leicht feststellen lässt, durch wiederholtes Ausschütteln mit etwas conc. Schwefelsäure, Behandeln mit Aluminiumchlorid oder Erwärmen mit Chlorschwefel, Formaldehyd oder Phtalsäureanhydrid (B. **29**, R. 1000, 1152; C. 1902 II, 737; 1909 II, 666). Schliesslich reinigt man es, nachdem man es in einer Kältemischung zum Krystallisiren gebracht hat, durch Abpressen.

Geschichte (B. **23**, 1271). Das Benzol wurde 1825 von Faraday im comprimirten Leuchtgas aus Oel entdeckt, 1834 von Mitscherlich durch Destillation von Benzoësäure mit Aetzkalk erhalten und 1845 von A. W. Hofmann im Steinkohlentheer aufgefunden.

Eigenschaften. Das Benzol ist eine bewegliche, aetherisch riechende Flüssigkeit, D_0 0,899, D_{20} 0,8799. Es brennt mit leuchtender Flamme, mischt sich mit absol. Alkohol und Aether und löst sehr leicht Harze und Fette, ferner viele Kohlenstoffverbindungen, von denen manche mit Krystallbenzol (s. Triphenylmethan) zu krystallisiren vermögen. Auch Schwefel, Jod und Phosphor sind in Benzol löslich.

Verhalten und Umwandlungen. 1) Leitet man Benzol durch eine glühende Röhre, so geht es theilweise unter Abspaltung von Wasserstoff in Diphenyl $C_6H_5.C_6H_5$, Diphenylbenzole $C_6H_4(C_6H_5)_2$ u. a. über, zum Theil zerfällt es in Acetylen. 2) Bei der Oxydation von Benzol mit Braunstein und Schwefelsäure tritt etwas Benzoësäure auf, offenbar aus zunächst entstandenem Diphenyl herrührend (A. **221**, 234), und etwas o-Phtalsäure, aber das Benzol ist recht beständig gegen Oxydationsmittel. Durch Silbersuperoxyd in Gegenwart von Salpetersäure oder durch Manganisulfat wird es zu Chinon (s. d.) oxydirt (B. **38**, 3963; C. 1908 I, 74). Durch Behandlung mit ClO_3K und Schwefelsäure wird das Benzol aufgespalten und geht in Trichlorphenomalsäure oder β-Trichloracetylacrylsäure über (S. 47). Leitet man Ozon längere Zeit durch Benzol, so wird eine weisse amorphe Masse erhalten, das sog. *Ozobenzol*, eine sehr explosive Substanz der Formel $C_6H_6O_9$, welche durch Wasser unter Bildung von

Glyoxal langsam zersetzt wird (B. 37, 3431; s. S. 46). 3) Durch Erhitzen mit HJ-Säure auf 260—280° wird das Benzol grösstentheils unter Isomerisation in Methylpentamethylen (S. 14) umgewandelt; dagegen verbinden sich Benzol und Wasserstoff zu Hexahydrobenzol beim Ueberleiten über fein vertheiltes Nickel bei 180—200° (C. 1901 I, 817). 4) Chlor und Brom wirken sowohl substituirend als addirend auf Benzol ein (S. 61); über die Einwirkung von ClOH und Cl_2O s. C. 1900 I, 849. 5) Salpetersäure führt es in Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$, 6) Schwefelsäure in Benzolsulfosäure $C_6H_5SO_3H$ über. Die beiden letzteren Verbindungen werden technisch in grossem Maassstabe hergestellt. Mit Hilfe von Al_2Cl_6 und Halogenalkylen kann man Alkylreste in Benzol einführen (vgl. Bildungsweise 4 der Benzolkohlenwasserstoffe, S. 53). 7) Mit Aldehyden wird Benzol durch Schwefelsäure zu höheren aromatischen Kohlenwasserstoffen condensirt (s. Diphenylmethan und -aethan).

Der Steinkohlentheer.

Wie das Benzol, so bilden sich zahlreiche Alkylbenzole und viele höhere condensirte aromatische Kohlenwasserstoffe: *Naphtalin* $C_{10}H_8$, *Acenaphten* $C_{12}H_{10}$, *Fluoren* $C_{13}H_{10}$, *Anthracen* und *Phenanthren* $C_{14}H_{10}$, *Fluoranthen* $C_{15}H_{10}$, *Pyren* $C_{16}H_{10}$, *Chrysen* $C_{18}H_{12}$ u. a. m. bei der trockenen Destillation der Steinkohlen. Sie sind im sog. Steinkohlentheer enthalten, welcher in den Leuchtgasfabriken und den Kokereien in sehr bedeutenden Mengen gewonnen wird. Ausser dem Leuchtgas und dem Theer bildet sich bei der trockenen Destillation der Steinkohle das Ammoniakwasser, während der Koks in den Retorten zurückbleibt, um als kohlenstoffreicheres Brennmaterial wie die Steinkohle zu dienen.

Für die rasche, glänzende Entwickelung der aromatischen Chemie ist es von der grössten Bedeutung gewesen, dass im Steinkohlentheer die aromatischen Grundkohlenwasserstoffe der chemischen Forschung in jeder Menge von der Technik geliefert wurden. Denn während sich die Paraffine ihrer Eigenschaften halber als ungeeignet erwiesen, um von ihnen aus die aliphatischen Substanzen practisch aufzubauen, bilden die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit ihrer Fähigkeit zu den mannigfaltigsten Reactionen nicht nur die systematische, sondern auch die practische Grundlage für die Chemie der aromatischen Substanzen. Der Steinkohlentheer, welcher diese Kohlenwasserstoffe enthält, ist die unversiegliche Quelle zur Herstellung zahlloser aromatischer Verbindungen, von denen nicht wenige als Farbstoffe, Riechstoffe oder als Heilmittel die ausgedehnteste Verwendung gefunden haben.

Die Verarbeitung des Steinkohlentheers auf aromatische Kohlenwasserstoffe. Der Steinkohlentheer, welcher ausser den aromatischen Kohlenwasserstoffen noch Fettkohlenwasserstoffe, Thiophen und dessen methylirte Abkömmlinge, Phenole, Pyridinbasen und andere Verbindungen enthält, wird zunächst durch Destillation in drei oder vier Fractionen geschieden:

1. Leichtöl (3—5 pct.), spec. leichter als Wasser, siedet bis 150°.
2. Mittelöl (8—10 pct.), spec. ungefähr so schwer als Wasser, siedet von 150—210°.

3. **Schweröl** (8—10 pct.), spec. schwerer als Wasser, siedet von 210—270°.
4. **Grünöl** oder **Anthracenöl** (16—20 pct.), ist grün gefärbt und siedet von 270—400°.
5. Rückstand: **Pech** (ca. 60 pct.).

Für die Benzolkohlenwasserstoffe kommt nur das Leichtöl in Betracht, welches durch Waschen mit Schwefelsäure von Brandharzen, Olefinen, Pyridinbasen u.a.m., dann durch Waschen mit Natronlauge von Phenolen befreit wird. Hierauf unterwirft man es einer sorgfältigen fractionirten Destillation in Colonnenapparaten.

Im Steinkohlentheer kommen ausser **Benzol** folgende Benzolkohlenwasserstoffe vor: **Toluol** oder Methylbenzol, die drei isomeren **Xylole** oder Dimethylbenzole, Aethylbenzol, sowie das Vinylbenzol oder Styrol, die drei isomeren Trimethylbenzole: Mesitylen, **Pseudocumol**, Hemimellithol, n-Propylbenzol, die drei isomeren Aethyltoluole, ferner Durol oder Tetramethylbenzol. Aromatische Kohlenwasserstoffe finden sich ferner reichlich im Braunkohlentheer, in geringerer Menge im Holztheeröl, im Schiefertheeröl und im Erdöl.

Die grösste Menge des Benzols und Toluols wird heute aus den Kokereigasen, welche ca. 42 g pro cbm von diesen Kohlenwasserstoffen enthalten, durch Behandlung der Gase mit höher siedenden Fraktionen des Steinkohlentheers in Rieseltürmen gewonnen.

Für das Verständniss der Bildung der aromatischen Kohlenwasserstoffe bei der trockenen Destillation der Steinkohlen kommt die Bildung derselben unter Entwickelung von Wasserstoff beim Durchleiten einfacher Fettkörper, wie Methan, Alkohol, Aether u. a. m., durch glühende Röhren in Betracht (vgl. B. **29**, 2691). Man nennt derartige Reactionen *pyrogene Synthesen* oder *Pyrocondensationen*, bei denen besonders dem Acetylen und dem Allylen eine Hauptrolle zufallen dürfte. Wie aus Acetylen Benzol, so könnte aus Acetylen und Allylen Toluol, aus Benzol und Acetylen Naphtalin u. s. w. entstehen (A. **139**, 281; B. **10**, 853; **11**, 1213; **18**, 3032; **19**, 2513; **20**, 660). Zu derartigen Pyrocondensationen geben die glühenden Retortenwände, mit denen bei der Zersetzung der Steinkohle durch Hitze die flüchtigen Zersetzungsproducte in Berührung kommen, ausgiebige Gelegenheit. Andrerseits ist jedoch auch die Beschaffenheit des organischen Ausgangsmateriales als wesentlich zu berücksichtigen (B. **28**, 488).

Alkylbenzole C_nH_{2n-6}.

An die Spitze der allgemeinen Bildungsweisen der Alkylbenzole — von denen sich die in dem vorhergehenden Abschnitt aufgezählten Alkylbenzole im Steinkohlentheer finden — stellen wir die **kernsynthetischen Reactionen** (Bd. I).

1. Schon wiederholt wurde erwähnt, dass sich verschiedene symmetrische Trialkylbenzole durch Polymerisation von Alkylacetylenen mit Schwefelsäure bilden, ähnlich wie durch Polymerisation von Acetylen Benzol entsteht (S. 42).

Allylen $3CH_3.C{\equiv}CH \xrightarrow{SO_4H_2} C_6H_3[1,3,5](CH_3)_3$ Mesitylen.

Statt der Alkylacetylene kann man Ketone: Aceton, Aethylmethylketon mit Schwefelsäure behandeln (S. 42).

2. Weit allgemeiner ist die 1864 von Fittig entdeckte Reaction: Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge bromirter Benzolkohlenwasserstoffe mit Bromiden oder Jodiden der Alkyle in aetherischer Lösung (A. **129**, 369; **131**, 303; B. **21**, 3185):

$$C_6H_5Br + CH_3J + 2Na = C_6H_5.CH_3 + NaJ + NaBr$$
$$C_6H_4Br.C_2H_5 + C_2H_5J + 2Na = C_6H_4\langle{}^{C_2H_5}_{C_2H_5} + NaJ + NaBr.$$

Diese Reaction ist eine höchst werthvolle Verallgemeinerung der von Würtz herrührenden Synthese der Paraffine durch Einwirkung von Natrium auf Halogenalkyle (Bd. I).

Einige Tropfen Essigester befördern die Reaction, die um so glatter verläuft, je grösser das Moleculargewicht des Alkyljodides ist.

3. Der Synthese von Tetramethylmethan aus Acetonchlorid und Zinkmethyl (Bd. I) entspricht die Synthese des Isopropylbenzols aus Benzalchlorid und Zinkmethyl (B. **13**, 45) und des einen Amylbenzols aus Benzalchlorid und Zinkaethyl:

$$C_6H_5CHCl_2 + Zn(C_2H_5)_2 = C_6H_5CH(C_2H_5)_2 + ZnCl_2.$$

4. Ihrem Wesen nach beschränkt auf die aromatischen Verbindungen, aber dort von sehr allgemeiner Anwendbarkeit, ist die von Friedel und Crafts 1877 entdeckte sog. Aluminiumchloridsynthese, bestehend in der Einwirkung der Alkylhaloïde auf Benzolkohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Den Alkylhaloïden analog reagiren in einzelnen Fällen die Olefine bei gleichzeitiger Einwirkung von Salzsäure (C. 1907 II, 366).

Aehnlich wirken Zinkchlorid und besonders Eisenchlorid (vgl. Nencki B. **32**, 2414). Das Aluminiumchlorid kann zuweilen durch eine Mischung von Sublimat und Aluminiumspähnen ersetzt werden (vgl. B. **35**, 868). Es entstehen hierbei wahrscheinlich zuerst aus den Alkylhaloïden metallorganische Verbindungen, die dann auf die Kohlenwasserstoffe einwirken (C. 1900 I, 756; B. **33**, 815). In einzelnen Fällen ist es gelungen, hierbei auftretende Zwischenproducte festzuhalten. Es scheint hiernach die Reaction zwischen Benzol, Aethylchlorid und Aluminiumchlorid in folgenden Phasen zu verlaufen:

$$2C_6H_6 + 3C_2H_5Cl + Al_2Cl_6 = Al_2Cl_6.C_6H_3(C_2H_5)_3.C_6H_6 + 3HCl$$
$$Al_2Cl_6.C_6H_3(C_2H_5)_3.C_6H_6 + 3C_2H_5Cl = Al_2Cl_6[C_6H_3(C_2H_5)_3]_2HCl + 2HCl.$$

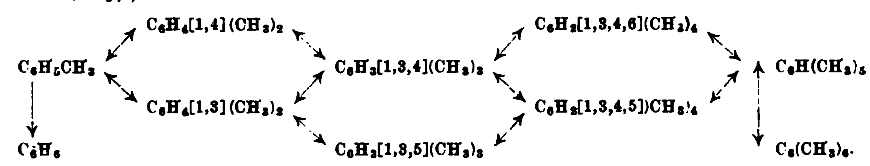
Dieses Reactionsproduct zerfällt beim Erhitzen in Triaethylbenzol, Salzsäure und die Verbindung $Al_2Cl_6.C_6H_3(C_2H_5)_3$, die unter der Einwirkung der Salzsäure ein neues Molecül Benzol in Triaethylbenzol überführen kann, so dass es mit wenig Aluminiumchlorid gelingt, eine grosse Menge Benzol zu alkyliren. Durch Wasser wird die Verbindung $Al_2Cl_6.C_6H_3(C_2H_5)_3$ in $Al(OH)_3$, HCl und Triaethylbenzol zerlegt (J. pr. Ch. [2] **72**, 57). Es gelingt ohne Schwierigkeit, sämmtliche Wasserstoffatome des Benzols durch Methyl- oder Aethylgruppen zu ersetzen (B. **14**, 2624; **16**, 1745). Zuweilen wirkt CS_2 als Verdünnungsmittel günstig (A. **235**, 207; vgl. B. **29**, 2884):

$$CH_3Cl + C_6H_6 \xrightarrow{Al_2Cl_6} HCl + C_6H_5CH_3$$
$$2CH_3Cl + C_6H_6 \xrightarrow{Al_2Cl_6} 2HCl + C_6H_4(CH_3)_2$$
$$6CH_3Cl + C_6H_6 \xrightarrow{Al_2Cl_6} 6HCl + C_6(CH_3)_6.$$

In ähnlicher Weise reagiren mit den Benzolkohlenwasserstoffen sehr verschiedenartige Halogenverbindungen, wie Chloroform (s. Triphenylmethan)

und die Säurechloride (s. Benzophenon und Acetophenon). Auch Aethylaether reagirt bei Gegenwart von Al_2Cl_6 auf Benzolkohlenwasserstoffe unter Bildung von polyaethylirten Benzolen (C. 1899 II, 755).

Abbaureactionen: 5. Merkwürdigerweise eignet sich das Aluminiumchlorid ebenso gut zum Abbau der Alkylbenzole als zum Aufbau. So werden sowohl bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid für sich, als auch besonders leicht beim Einleiten von HCl in das mit Aluminiumchlorid versetzte Polyalkylbenzol die Seitenketten als Chloralkyl abgespalten (A. **235**, 177). Unter den geeigneten Versuchsbedingungen gelingt es, mit Aluminiumchlorid die Seitenketten aus dem einen Molecül eines Kohlenwasserstoffs in ein anderes Molecül desselben Kohlenwasserstoffs zu übertragen. Dabei werden bestimmte Stellungen der Alkylgruppen sowohl bei dem Aufbau als dem Abbau mittelst Aluminiumchlorid bevorzugt, wie es das folgende Reactionsschema veranschaulicht (Anschütz und Immendorff, B. **18**, 657):



Nebenbei wird bei Butyl-, Amyl-benzolen u. s. w. leicht eine Isomerisation der Alkylradicale durch das Aluminiumchlorid bewirkt (C. 1899 I, 776).

Lässt man Brom in Gegenwart von Aluminiumbromid auf polyalkylirte Benzole einwirken, so wird unter Bromirung der entstehenden Producte die längste Seitenkette abgespalten (C. 1899 I, 32).

6. In ähnlicher Weise wirkt conc. Schwefelsäure zersplitternd und aufbauend (s. Durol S. 59).

7. Trockene Destillation eines Gemenges der aromatischen Säuren mit Kalk oder Natronkalk; zur Beförderung der Wärmeleitung fügt man Eisenfeile hinzu. Hierbei werden unter Abspaltung aller Carboxyle die Stammkohlenwasserstoffe abgeschieden:

Benzoësäure . . .	$C_6H_5CO_2H$	$\longrightarrow CO_2 + C_6H_6$	Benzol.
Toluylsäuren	$CH_3C_6H_4CO_2H$	$\longrightarrow CO_2 + C_6H_5CH_3$	Toluol.
Phtalsäuren . . .	$C_6H_4(CO_2H)_2$	$\longrightarrow 2CO_2 + C_6H_6$	Benzol.

8., 9. und 10. Ersatz von anorganischen Resten in Substitutionsproducten von aromatischem Kohlenwasserstoff durch Wasserstoff:

8. Behandeln von Diazoverbindungen mit Alkohol oder alkalischer Zinnoxydullösung (B. **22**, 587). Für die Lösung von Constitutionsfragen gebührt dieser Reaction eine besondere Bedeutung. Man erhält die Diazoverbindungen aus Amidoverbindungen, diese aus Nitroverbindungen, den Einwirkungsproducten von Salpetersäure auf Kohlenwasserstoffe.

9. Behandeln von Sulfosäuren (s. d.) mit überhitztem Wasserdampf und Schwefelsäure, conc. Salzsäure oder Phosphorsäure bei 180°.

10. Erhitzen von sauerstoffhaltigen Derivaten, wie von Phenolen und Ketonen mit Zinkstaub (Baeyer, A. **140**, 295) oder HJ-Säure und Phosphor; es ist bemerkenswerth, dass hierbei z. B. Benzophenon $C_6H_5.CO.C_6H_5$ leicht, dagegen Diphenylaether $C_6H_5.O.C_6H_5$ nicht reducirt wird. Besonders glatt verläuft die Reduction der Ketone beim Ueber-

leiten der Dämpfe mit Wasserstoff über fein verteiltes Ni bei 190—195° (C. 1905 I, 29).

11. Manche Alkylbenzole, wie Propyl- und Isopropylbenzol u. a. m. stellt man zweckmässig durch Reduction der entsprechenden Olefinbenzole, wie $C_6H_5CH:CHCH_3$, $C_6H_5C(CH_3):CH_2$, mit Na und Alkohol dar (B. **36**, 621, 1628, 1632; **37**, 1721).

Eigenschaften. Die Benzolkohlenwasserstoffe sind meist flüchtige Flüssigkeiten, einige Polymethylbenzole: Durol, Penta- und Hexamethylbenzol, auch Hexaaethylbenzol, sind bei gewöhnlicher Temperatur fest. Sie besitzen einen eigenartigen, nicht unangenehmen Geruch, sind in Wasser unlöslich, dagegen lösen sie sich in Alkohol und Aether. Sie sind selbst gute Lösungsmittel für viele organische Verbindungen, die aus diesen Lösungen meist durch Petrolaether ausgefällt werden können.

Verhalten und Umwandlungen. 1. Durch Reductionsmittel, besonders durch Ueberleiten ihrer Dämpfe mit Wasserstoff über fein verteiltes Nickel, gehen die Alkylbenzole wie das Benzol selbst in hydrocyclische Kohlenwasserstoffe über, durch HJ-Säure erfolgt Umlagerung des sechsgliedrigen in einen isomeren fünfgliedrigen Kohlenwasserstoff.

2. Sehr wichtig ist das Verhalten der Alkylbenzole bei der Oxydation. Durch verdünnte Salpetersäure, Chromsäuremischung, Kaliumpermanganat oder Ferridcyankalium werden nämlich die Seitenketten der Benzolhomologen in CO_2H-Gruppen übergeführt. Die Zahl der entstandenen CO_2H-Gruppen und ihre Stellung zueinander giebt Auskunft über die Zahl und Stellung der Alkoholradicale in dem oxydirten Benzolkohlenwasserstoff. Durch vorsichtige Oxydation, besonders mit MnO_4K, gelingt es, bei längeren Seitenketten Zwischenproducte zu erhalten, indem die Oxydation nach denselben Regeln erfolgt wie bei den Fettkörpern (vgl. Aromatische Carbonsäuren).

3. Chlor und Brom substituiren in der Kälte bei Gegenwart von Ueberträgern H-Atome des Benzolrestes, in der Wärme H-Atome der Seitenkette (s. Toluol u. S. 62).

4. Conc. Salpetersäure liefert Nitroverbindungen.

5. Conc. Schwefelsäure löst beim Erwärmen die Alkylbenzole zu Sulfosäuren, aus denen die Kohlenwasserstoffe wieder zurückgebildet werden können (vgl. Bildungsweise 9). Es beruht hierauf ein Verfahren zur Trennung der Benzole von den Grenzkohlenwasserstoffen, sowie zu ihrer Reindarstellung.

6, Durch Einwirkung von Ozon liefern die Alkylbenzole ebenso wie das Benzol, explosive Triozonide, die durch Wasser unter Bildung aliphatischer Aldehyde zerlegt werden (A. **343**, 369).

7. Mit Chromylchlorid CrO_2Cl_2 geben die homologen Benzole Verbindungen, aus denen durch Wasser aromatische Aldehyde und Ketone (s. diese) gebildet werden.

8. Beim Erhitzen von Toluol oder Xylolen mit Schwefel bilden sich Stilben $C_6H_5CH:CHC_6H_5$ oder methylirte Stilbene bez. deren weitere Umwandlungsproducte (C. 1903 I, 502).

Isomerie. Von dem ersten Glied der Reihe, dem Toluol, ist der Theorie nach nur eine Modification denkbar und bekannt: die 6 Wasserstoffatome des Benzols sind gleichwerthig (S. 31).

Von dem Xylol oder Dimethylbenzol sind als von einem Disubstitutionsproduct drei Isomere denkbar (S. 31 ff.):

o-Xylol $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_3\\[2]CH_3\end{cases}$ m-Xylol $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_3\\[3]CH_3\end{cases}$ p-Xylol $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_3\\[4]CH_3\end{cases}$.

Isomer mit den drei bekannten Xylolen ist das Aethylbenzol $C_6H_5C_2H_5$.

Von der Formel C_9H_{12} sind schon 8 Isomere denkbar, die sämmtlich bekannt sind: 1) 3 Trimethylbenzole, 2) 3 Aethylmethylbenzole, 3) 2 Propylbenzole: n-Propyl- und Isopropylbenzol.

Die Isomerieerscheinungen werden demnach bedingt durch die Stellung oder den Ort, die Zahl, die Homologie und Isomerie der Alkyle, die Wasserstoff substituirend in das Benzol eingetreten sind.

Constitution. Von den Synthesen der Alkylbenzole ist besonders die Fittig'sche Reaction (S. 53) zu Constitutionsschlüssen geeignet, weil bei ihr, soweit bekannt, keine intramolekularen Atomverschiebungen eintreten, also die Alkyle den Platz einnehmen, den vorher das Halogenatom einnahm. Ferner ist die Oxydation wichtig, um über Zahl und Stellung der Seitenketten zu entscheiden (s. oben).

Die nachfolgende Zusammenstellung umfasst die wichtigsten Alkylbenzole:

Name	Formel	F.	Kp.	D.
Toluol	$C_6H_5CH_3$	—	110,3°	0,8708 (13,1/4°)
Xylole, Dimethylbenzole	$C_6H_4(CH_3)_2$			
o-Xylol		−28°	142°	0,8932 (0°)
m-Xylol, **Isoxylol**		−54°	139°	0,8812 (0°)
p-Xylol		+15°	138°	0,8801 (0°)
Aethylbenzol	$C_6H_5CH_2CH_3$	—	136°	0,8832 (0°)
Trimethylbenzole	$C_6H_3(CH_3)_3$			
[1,2,3] = Hemimellithol		—	175°	—
[1,2,4] = **Pseudocumol**		—	170°	—
[1,3,5] = **Mesitylen**		—	164,5°	0,8694 (9,8/4°)
Methylaethylbenzole	$C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)$			
o- oder [1.2]-		—	159°	0,8731 (16°)
m- oder [1,3]-		—	159°	0,8690 (20°)
p- oder [1,4]-		—	162°	0,8652 (21°)
n-Propylbenzol	$C_6H_5CH_2CH_2CH_3$	—	158,5°	0,8810 (0°)
Isopropylbenzol, **Cumol**	$C_6H_5CH(CH_3)_2$	—	153°	0,8798 (0°)
Tetramethylbenzol	$C_6H_2(CH_3)_4$			
[1,2,3,4] = Prehnitol		−4°	204°	—
[1,2,3,5] = Isodurol		—	196°	0,8961 (0/4°)
[1,2,4,5] = Durol		79°	190°	—
Methylisopropylbenzole	$C_6H_4(CH_3)[CH(CH_3)_2]$			
[1,2]-		—	175°	0,8723 (0°)
[1,3]-		—	175°	0,8582 (18°)
[1,4] = **Cymol**		—	175°	0,865
Pentamethylbenzol	$C_6H(CH_3)_5$	53°	230°	—
Hexamethylbenzol	$C_6(CH_3)_6$	164°	264°	—
Pentaaethylbenzol	$C_6H(C_2H_5)_5$	—	277°	0,8985 (19°)
Hexaaethylbenzol	$C_6(C_2H_5)_6$	129°	298°	—

Aus dieser Zusammenstellung ergiebt sich, dass die Stellungsisomeren derselben Formel, also z. B. die drei Xylole, nahe beieinander liegende Kochpunkte haben. Bei den Dimethylbenzolen siedet die o-Verbin-

dung am höchsten, dann kommt die Metaverbindung, hierauf die p-Verbindung; dagegen schmilzt die p-Verbindung am höchsten. Von den Tetramethylbenzolen ist das Durol bei gewöhnlicher Temperatur fest, ebenso Pentamethyl-, Hexamethyl- und Hexaaethylbenzol.

Durch Eintritt einer Methylgruppe steigt bei den Methylbenzolen der Kochpunkt um etwa 24—30°: vgl. Toluol, Xylole, Tri-, Tetra-, Penta- und Hexamethylbenzol. Durch Eintritt von CH_3 in die Seitenkette steigt der Kochpunkt um etwa 24°: vgl. Toluol, Aethylbenzol, n-Propylbenzol.

Toluol $C_6H_5CH_3$, so genannt, weil es bei der trockenen Destillation des Tolubalsams entsteht, findet sich im Steinkohlentheer, begleitet von Thiotolen oder Methylthiophen (s. d.), und ist wie das Benzol für die Technik sehr werthvoll. Es entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen:

1. Aus Brombenzol, Jodmethyl und Natrium.
2. Aus Benzol, Chlormethyl und Aluminiumchlorid.
3. Aus den Polymethylbenzolen und Aluminiumchlorid.
4. Aus den drei Toluylsäuren und den Methylpolycarbonsäuren durch Destillation mit Kalk u. s. w.

Durch Reduction geht das Toluol in *Hexahydrotoluol*, durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure oder Chromsäure in Benzoësäure, mit Chromylchlorid CrO_2Cl_2 und Wasser oder MnO_2 und Ce_2O_3 und Schwefelsäure in Benzaldehyd über. Beim Nitriren liefert es o- und p-Nitrotoluol, beim Sulfuriren viel p-Toluolsulfosäure neben weniger o-Säure.

Hervorzuheben ist die Einwirkung von Chlor auf Toluol. In der Siedehitze wird ausschliesslich Wasserstoff der Seitenkette substituirt und es entstehen:

Benzylchlorid $C_6H_5CH_2Cl$,
Benzalchlorid $C_6H_5CHCl_2$,
Benzotrichlorid $C_6H_5CCl_3$.

In der Kälte entstehen dagegen o- und p-Chlortoluol $C_6H_4Cl.CH_3$. Bei Gegenwart von Jod und $SbCl_5$ tritt das Chlor auch in der Siedehitze nur in den Kern ein (Beilstein und Geitner, A. **139**, 311). Dagegen erleichtert etwas PCl_5 den Eintritt des Chlors in die Seitenkette (A. **272**, 150). Dieselbe Wirkung hat das Sonnenlicht.

Kohlenwasserstoffe C_8H_{10}. Mit den drei Dimethylbenzolen ist das Aethylbenzol isomer. Von den drei im Steinkohlentheer vorkommenden Xylolen ist das Iso- oder m-Xylol in grösster Menge vorhanden und technisch wichtig.

Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure werden o- und p-Xylol zu o- und p-Toluylsäure, diese schliesslich zu o- und p-Phtalsäure oxydirt. Metaxylol wird schwerer angegriffen. MnO_4K oxydirt die drei Xylole ebenfalls zu den entsprechenden Toluylsäuren und diese zu den entsprechenden Phtalsäuren. Gewöhnliche Schwefelsäure löst das o- und m-Xylol zu Xylolsulfosäuren, deren Salze und Sulfamide sich trennen lassen (B. **10**, 1013; **14**, 2625). Beim Destilliren von Rohxylol mit Wasserdampf geht p-Xylol zuerst über.

o-**Xylol** entsteht auch aus o-Bromtoluol, CH_3J und Natrium, mit MnO_4K oxydirt geht es in Phtalsäure über, von Chromsäure wird es wie viele o-Diderivate verbrannt zu CO_2 und H_2O.

m-**Xylol** oder **Isoxylol.** Theoretisch wichtig ist die Entstehung des m-Xylols aus Mesitylensäure beim Erhitzen mit Kalk. Durch diese Reaction ist das m-Xylol mit dem Mesitylen genetisch verknüpft, bei dem sich die [1,3,5]-Stellung der drei Methylgruppen nachweisen lässt. Damit ist für die durch Oxydation des m-Xylols entstehende Toluylsäure und Phtalsäure die m-Stellung erwiesen (S. 39).

$$C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\ [3]CH_3\\ [5]CH_3\end{cases} \rightarrow C_6H_3\begin{cases}[1]CO_2H\\ [3]CH_3\\ [5]CH_3\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}[1]CH_3\\ [3]CH_3\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}[1]CO_2H\\ [3]CH_3\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}[1]CO_2H\\ [3]CO_2H\end{cases}$$

Mesitylen Mesitylensäure Isoxylol m-Toluylsäure Isophtalsäure.

p-**Xylol** entsteht auch durch Destillation von Campher mit $ZnCl_2$, ferner aus p-Bromtoluol und p-Dibrombenzol, CH_3J und Na (B. **10**, 1355). Es liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure zunächst p-Toluylsäure, dann Terephtalsäure, mit CrO_3 sofort Terephtalsäure. Es löst sich in rauchender Schwefelsäure unter Bildung einer gut krystallisirenden Sulfosäure.

Aethylbenzol $C_6H_5CH_2CH_3$, kommt ebenfalls im Steinkohlentheer vor (B. **24**, 1955). Es entsteht aus Brombenzol, Aethylbromid und Natrium, Benzol, Aethylbromid und Al_2Cl_6 (B. **22**, 2662), sowie durch Reduction von Styrol $C_6H_5.CH{=}CH_2$. Durch verdünnte Salpetersäure und Chromsäure wird es zu Benzoësäure oxydirt; durch CrO_2Cl_2 entsteht Phenylacetaldehyd $C_6H_5.CH_2.CHO$.

Kohlenwasserstoffe C_9H_{12}. Die Isomerie der 8 Verbindungen dieser Formel: 3 Trimethylbenzole, 3 Methylaethylbenzole und 2 Propylbenzole ist bereits erörtert (S. 56). Die physikalischen Constanten der 8 Kohlenwasserstoffe finden sich in der Zusammenstellung (S. 56).

Mesitylen, *symmetrisches Trimethylbenzol*, kommt im Steinkohlentheer, sowie in gewissen Naphtafractionen (C. 1901 I, 1002) vor und entsteht, wie mehrfach erwähnt wurde, aus Aceton (Kane, 1837) oder Allylen mit conc. Schwefelsäure (S. 42; vgl. B. **29**, 958, 2884). Der Beweis seiner symmetrischen Structur (S. 38) ist von grundlegender Bedeutung für die Ortsbestimmung der Benzolsubstitutionsproducte. Mit verdünnter Salpetersäure geht das Mesitylen in Mesitylensäure, Mesidinsäure oder Uvitinsäure und Trimesinsäure über:

$$C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\ [3]CH_3\\ [5]CH_3\end{cases} \rightarrow C_6H_3\begin{cases}[1]CO_2H\\ [3]CH_3\\ [5]CH_3\end{cases} \rightarrow C_6H_3\begin{cases}[1]CO_2H\\ [3]CO_2H\\ [5]CH_3\end{cases} \rightarrow C_6H_3\begin{cases}[1]CO_2H\\ [3]CO_2H\\ [5]CO_2H\end{cases}$$

Mesitylen Mesitylensäure Uvitinsäure Trimesinsäure.

Bei der Einwirkung von Ozon liefert das Mesitylen ein Triozonid, das durch Wasser unter Bildung von Methylglyoxal gespalten wird (A. **343**, 370).

Pseudocumol, [1,3,4]-*Trimethylbenzol*, ist ebenfalls im Steinkohlentheer enthalten. Man trennt es vom Mesitylen mittelst der schwerer löslichen Sulfosäure (B. **9**, 258) und stellt es aus dieser wieder dar (S. 54). Es entsteht aus Brom-p-xylol und 4-Brom-m-xylol, was seine Constitution beweist.

Hemimellithol, [1,2,3]-*Trimethylbenzol*, kommt im Steinkohlentheer vor (B. **42**, 3603), entsteht aus Isodurylsäure $C_6H_2(CH_3)_3CO_2H$ und aus 2-Brom-m-xylol mit CH_3J und Na.

Die drei Aethyltoluole wurden aus den drei Bromtoluolen mit Halogenaethyl und Na erhalten. Alle drei Isomeren finden sich im Steinkohlentheer (B. **42**, 3613).

p-**Aethyltoluol**, F. 162°, ist auch aus p-Methylstyrol sowie aus p-Kresylketon durch Reduction dargestellt worden (B. **28**, 2648; **36**, 1637).

n-**Propylbenzol** entsteht aus Brombenzol, n-Propylbromid oder -jodid und Na, aus Benzylchlorid und Zinkaethyl, aus Benzol, n-Propylbromid und Al_2Cl_6 bei —2° (B. **24**, 768) und aus Propenylbenzol $C_6H_5CH:CHCH_3$ mit Na und Alkohol (B. **36**, 622). Es ist ebenfalls im Steinkohlentheer aufgefunden.

Isopropylbenzol, *Cumol* $C_6H_5CH(CH_3)_2$, ist zuerst durch Destillation von Cuminsäure $(CH_3)_2CHC_6H_4CO_2H$ mit Kalk erhalten worden. Es entsteht synthetisch aus Benzalchlorid und $Zn(CH_3)_2$ und aus Benzol, Isopropylchlorid oder -bromid und Al_2Cl_6. Da beim Erwärmen n-Propylbromid durch Al_2Cl_6 in Isopropylbromid umgelagert wird, so entsteht bei der Al_2Cl_6-Synthese auch bei Anwendung von n-Propylbromid Isopropylbenzol, wenn man nicht in der Kälte arbeitet (s. o.). Am besten stellt man Cumol synthetisch dar durch Reduction von Isopropenylbenzol $C_6H_5C(CH_3):CH_2$ mit Na und Alkohol (B. **35**, 2640). Im Thierkörper wird Cumol zu Propylphenol oxydirt (B. **17**, 2551).

Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$ lässt die Theorie 22 Isomere voraussehen.

$C_6H_2(CH_3)_4$	$C_6H_3\begin{cases}C_2H_5\\(CH_3)_2\end{cases}$	$C_6H_4\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\end{cases}$	$C_6H_4\begin{cases}C_3H_7\\CH_3\end{cases}$	$C_6H_5.C_4H_9$
3 Isomere	6 Isomere	3 Isomere	6 Isomere	4 Isomere.

a) Tetramethylbenzole $C_6H_2(CH_3)_4$, die drei theoretisch möglichen sind bekannt.

Durol = [1,2,4,5]- oder *symm. Tetramethylbenzol* findet sich im Steinkohlentheer (B. **18**, 3034), entsteht aus 6-Brom-pseudocumol und aus 4,6-Dibrom-m-xylol mit CH_3J und Na, aus Toluol und aus Pseudocumol mit CH_3Cl und Aluminiumchlorid (B. **35**, 868), sowie auch aus Penta- und Hexamethylbenzol mit Al_2Cl_6. Durch Oxydation geht es in Durylsäure und Cumidinsäure $(CH_3)_2C_6H_2(CO_2H)_2$ über, woraus sich seine symm. Constitution ergiebt (B. **11**, 31). Conc. Schwefelsäure verwandelt das Durol in Hexamethylbenzol und die Sulfosäuren von Prehnitol, Pseudocumol und Isoxylol, die mittelst ihrer Amide getrennt werden können. Aehnlich verhalten sich Pentamethyl- und Pentaaethylbenzol.

Isodurol = [1,2,3,5]- oder *unsymm. Tetramethylbenzol* entsteht aus Brommesitylen, CH_3J und Na (B. **27**, 3441), woraus seine Constitution folgt; ferner aus Campher mit $ZnCl_2$ oder Jod (B. **16**, 2259). Durch Oxydation liefert es 3-Isodurylsäure (B. **15**, 1853) und schliesslich Mellophansäure.

Prehnitol = [1,2,3,4]- oder v-**Tetramethylbenzol** entsteht aus 2-Brompseudocumol und aus 2,4-Dibrom-m-xylol, CH_3J und Na (B. **21**, 2821). Durch Oxydation geht es in Prehnitylsäure $C_6H_2(CH_3)_3.CO_2H$ (B. **19**, 1214) und Prehnitsäure $C_6H_2(CO_2H)_4$ über.

b) Dimethylaethylbenzole: [1,2,4]- Kp. 189° und [1,3,4]- Kp. 184°, [1,4,3]- Kp. 185°, entstehen aus Campher mit $ZnCl_2$ oder Jod, sowie aus den entsprechenden Dimethylvinylbenzolen durch Reduction (B. **23**, 988, 2349; **36**, 1637), [1,3,5]- Kp. 185°, aus Aceton und Methylaethylketon mit SO_4H_2 (B. **18**, 666; **25**, 1533).

c) 3 Diaethylbenzole liefern bei der Oxydation zunächst Aethylbenzoësäuren, dann Phtalsäuren. p-**Diaethylbenzol**, Kp. 183°, ist auch aus p-Aethylstyrol durch Reduction gewonnen worden (B. **36**, 1633).

d) Methyl-n-propylbenzole: o- Kp. 181°, m- Kp. 177°, p- Kp. 183°, entstehen aus o-, m-, p-Bromtoluol, C_3H_7J und Na (B. **24**, 443, 1649; **29**, R. 417).

e) Methyl-isopropylbenzole: Das wichtigste ist die p-Verbindung, das Cymol. m-Methylisopropylbenzol findet sich im leichten Harzöl (A. **210**, 10). Es entsteht auch beim Erhitzen von Fenchon (s. d.) mit Phosphorpentoxyd (A. **275**, 157). o-Methylisopropylbenzol ist aus o-Bromcumol mit Na und Jodmethyl dargestellt worden (B. **34**, 1950).

Cymol = [1,4]-*Methylisopropylbenzol* (s. Tabelle S. 56) findet sich im römischen Kümmelöl aus den Samen von *Cuminum Cyminum* neben Cuminaldehyd, im Oel aus den Samen des Wasserschierlings *Cicuta virosa*, im Oel von *Ptychotis ajowan*, im Thymianöl, im Eucalyptusöl von *Eucalyptus globulus* und zahlreichen anderen aetherischen Oelen. Es entsteht: aus Thymol, Carvacrol, Campher mit P_2S_5 (B. **16**, 791, 2259) oder P_2O_5 (A. **172**, 307); aus Terpentinöl und anderen Terpenen unter Entziehung von 2H durch SO_4H_2 oder Jod. Bemerkenswert ist die Bildung von Cymol beim Kochen von Cuminalkohol mit Zinkstaub, und aus Citral (S. 43). Synthetisch entsteht das Cymol aus p-Bromisopropylbenzol, CH_3J und Na, wodurch seine Constitution festgestellt ist (Widman, B. **24**, 439, 970, 1362). Das Cymol besitzt einen angenehmen Geruch. Characteristisch ist das in glänzenden Blättchen krystallisirende cymolsulfosaure Baryum $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 3H_2O$.

Durch verdünnte Salpetersäure und Chromsäuremischung wird Cymol zu Paratoluylsäure und Terephtalsäure, im Thierorganismus aber, oder beim Schütteln mit Natronlauge und Luft zu Cuminsäure oxydirt. MnO_4K liefert p-Oxyisopropylbenzoësäure $(CH_3)_2C(OH)C_6H_4CO_2H$. Durch Einwirkung von conc. Salpetersäure auf Cymol entsteht p-Tolylmethylketon (B. **19**, 588; **20**, R. 373).

f) Butylbenzole: n-**Butylbenzol**, Kp. 180°. **Isobutylbenzol**, Kp. 167°. **Sec. Butylbenzol**, Kp. 174°, entsteht auch aus sec. Butenylbenzol $C_6H_5.C(CH_3):CHCH_3$ durch Reduction (C. 1900 I, 591: B. **35**, 2642). **Tert. Butylbenzol**, Kp. 167°. Letzteres wird von Brom im Sonnenlicht und in der Kälte nicht angegriffen (B. **23**, 2412; **27**, 1610).

Höhere Homologe des Toluols. Von diesen seien die folgenden erwähnt:

Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{16}$. **Pentamethylbenzol** (s. Tabelle S. 56) entsteht neben Hexamethylbenzol aus Toluol, Xylol, Mesitylen, CH_3Cl und Al_2Cl_6 (B. **20**, 896). Verhalten gegen conc. SO_4H_2 s. Durol (S. 59).

[1,3,5]-**Diaethylmethylbenzol**, Kp. 200°, aus einem Gemisch von Aceton nnd Methylaethylketon mit Schwefelsäure. [1,2,4,5]-**Trimethylaethylbenzol**, Aethylpseudocumol, Kp. 207° (B. **25**, 1530; **36**, 1641). **Aethylmesitylen**, Kp. 208° (B. **29**, 2459; **36**, 1642). [1,3]-**Methyl-tert.-butylbenzol**, Kp. 185—187°, kommt vor in der Harzessenz, dem Destillationsproduct des Fichtenharzes, entsteht aus Toluol, Isobutylbromid und Al_2Cl_6. Sein Trinitroderivat bildet den künstlichen Moschus (B. **27**, 1606). Das isomere p-tert.-**Butyltoluol**, Kp. 190°, wird aus Toluol und Isobutylalkohol mit rauch. Schwefelsäure gewonnen (C. 1898 I, 450). **Amylbenzole** s. C. 1899 I, 776; B. **35**, 2644.

Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{18}$. **Hexamethylbenzol** (s. Tabelle S. 56) entsteht durch Polymerisation von Crotonylen mit SO_4H_2, durch Erhitzen

von salzsaurem Xylidin mit Methylalkohol auf 300°; fernere Bildungsweise vgl. Durol und Pentamethylbenzol. In Schwefelsäure ist es unlöslich, da es keine Sulfosäure zu bilden vermag. Durch Kaliumpermanganat wird es zu Benzolhexacarbonsäure $C_6(CO_2H)_6$ (*Mellithsäure*) oxydirt.

p-Di-n-**propylbenzol**, Kp. 219°, aus p-Dibrombenzol, und p-n-**Propylisopropylbenzol**, Kp. 212°, aus Cumylchlorid $ClCH_2.C_6H_4CH(CH_3)_2$ mit $Zn(C_2H_5)_2$, liefern bei der Oxydation mit Salpetersäure beide n-Propylbenzoësäure, isomer mit Cuminsäure. **Propylmesitylen**, Kp. 221° (B. **29**, 2459), **Isobutylmesitylen**, Kp. 228, **Isoamylmesitylen**, Kp. 241°, wurden aus den entsprechenden Acylmesitylenen durch Reduction erhalten (B. **37**, 1715). [1,3,5]-**Triaethylbenzol**, Kp. 218°, aus Aethylmethylketon mit Schwefelsäure; aus Benzol, Chloraethyl und Al_2Cl_6 bildet sich neben dem sym. das as- oder [1,2,4]-**Triaethylbenzol**, Kp. 218°, welches von ersterem durch die grössere Beständigkeit seiner Sulfosäure gegen Phosphorsäure abgetrennt werden kann und auch aus Diaethylvinylbenzol durch Reduction gewonnen wird. (J. pr. Ch. [2] **65**, 394; B. **36**, 1634). [1,2,3,4]-**Tetraaethylbenzol**, Kp. 251°. [1,2,4,5]-**Tetraaethylbenzol**, F. +13°, Kp. 250° (B. **36**, 1635). **Pentaaethylbenzol** (s. Tabelle S. 56). **Hexaaethylbenzol** (s. Tabelle S. 56), aus C_6H_6, C_2H_5Br oder Aether (S. 52) und Al_2Cl_6 (B. **16**, 1745; **21**, 2819). Ueber optisch aktive **Hexylbenzole** $C_6H_5CH_2CH_2CH(CH_3)C_2H_5$, Kp. 220°, und $C_6H_5CH(CH)_3.CH_2.CH(CH_3)_2$, Kp. 197°, s. B. **37**, 654, 2308. Aktives p-**Isopropylhexylbenzol** $C_3H_7.C_6H_4CH_2.CH_2.CH(CH_3).C_2H_5$, Kp. 265°, s. B. **38**, 2313. **Heptylbenzol** $C_6H_5CH(CH_3)CH_2CH_2C(CH_3)_2$ s. B. **35**, 2645. Tert.-p-**Butylaethylbenzol**, Kp. 209°, aus p-Butylacetophenon (C. 1905 I, 29). Tert.-p-**Dibutylbenzol**, F. 76°, Kp. 236°, (C. 1904 II, 1112).

Nach der Fittigschen Methode (S. 52) wurden von Brombenzol und Bromtoluol aus folgende Mono- und Dialkylbenzole mit langer Seitenkette erhalten: n-**Octylbenzol**, Kp. 262°. **Cetylbenzol** $C_6H_5.C_{16}H_{33}$, F. 27°, $Kp._{15}$ 230°. o-**Methylcetylbenzol**, F. 8—9°, $Kp._{15}$ 239°. m-**Methylcetylbenzol**, F. 10—12°, $Kp._{15}$ 237°. p-**Methylcetylbenzol**, F. 27°, $Kp._{15}$ 240°. **Octodecylbenzol**, F. 36°, $Kp._{15}$ 249° (B. **21**, 3182).

2. Halogenderivate der Benzolkohlenwasserstoffe.

A. Halogensubstitutionsproducte des Benzols.

Als cyclisches Triolefin addirt das Benzol im Sonnenlicht 6 Atome Chlor oder Brom, um damit in *Benzolhexachlorid* und *Benzolhexabromid* überzugehen, Körper, die als Cyclohexanabkömmlinge später im Anschluss an das Hexahydrobenzol abgehandelt werden. Die am Benzolkern stehenden Wasserstoffatome werden aber auch sehr leicht durch Chlor und Brom substituirt, leichter als die Wasserstoffatome der Paraffine.

Eigenschaften und Verhalten. Die Halogenbenzole sind theils farblose Flüssigkeiten, theils farblose krystallisirte Verbindungen. Sie riechen schwach, aber nicht unangenehm. Sie lösen sich nicht in Wasser, leicht in den anderen Lösungsmitteln und sind unzersetzt flüchtig. Von den Dihalogenbenzolen sind die Paraverbindungen bei gewöhnlicher Temperatur fest, sie schmelzen höher als die Ortho- und Metaverbindungen, kochen jedoch niedriger.

Auffallend ist die innige Bindung der Halogenatome an den Benzolkern, sie treten nicht oder nur ungemein schwierig mit Alkalilauge (B. **18**, 335; **20**, R. 712), Ammoniak, Cyankalium u. a. m. in Doppelzersetzung (vgl. dagegen die Halogenalkyle Bd. I), wohl aber wirken Metalle wie Magnesium, Natrium und Kupfer Halogen entziehend besonders auf die Brom- und Jodbenzole, ein Verhalten, das für die Synthese von homologen Benzolkohlenwasserstoffen sehr wichtig ist (S. 53). Eigenthümlich ist die Reactionsfähigkeit von Chlor-, Brom- und Jodbenzol mit Piperidin unter Bildung von *Phenylpiperidin*; auch längeres Erhitzen mit Dimethylamin führt schliesslich zum Dimethylanilin (B. **21**, 2279; C. 1898 II, 478; vgl. auch Nitrohalogenbenzole S. 73). Durch geringe Mengen von Kupferpulver oder Kupfersalzen, welche katalytisch wirken, wird die Umsetzung mit Ammoniak und Aminen ausserordentlich begünstigt (C. 1909 I, 475; B. **40**, 4541). Durch Natriumamalgam in alkoholischer Lösung, durch Jodwasserstoffsäure (vgl. C. 1898 II, 422; J. pr. Ch. [2] **65**, 564) und Phosphor, sowie durch Ni und Wasserstoff bei 270° (C. 1904 I, 720) werden die Halogenbenzole zu Benzol reducirt.

Fluorbenzole entstehen aus Benzoldiazopiperididen durch Uebergiessen mit Flusssäure (Wallach, A. **243**, 221):

$$C_6H_5N{=}N{-}NC_5H_{10} + 2HFl = C_6H_5Fl + N_2 + NH.C_5H_{10}.HFl.$$

Sie bilden sich aus den Benzoldiazoniumchloriden, -sulfaten und -fluoriden (s. d.) beim Zersetzen mit wässerigen Flusssäurelösungen (C. 1898 I, 1224; 1900 I, 145; 1905 I, 1230).

Fluorbenzol C_6H_5Fl, F. —41,2°, Kp. 85°, $D.^4_{20}$ 1,0236, wurde auch durch Erhitzen von Fluorbenzoësäure mit Salzsäure erhalten.

p-**Difluorbenzol**, $C_6H_4[1,4]Fl_2$, Kp. 88°, D. 1,11.

Chlorbenzole. Bildungsweisen. 1. Freies Chlor wirkt nur träge auf Benzol ein, man befördert die Einwirkung durch Jod, $MoCl_5$, VCl_4 (C. 1904 I, 87), $FeCl_3$ (vgl. C. 1899 II, 287) oder $AlCl_3$; auch mittelst $PbCl_4.2NH_4Cl$ kann man chloriren (C. 1903 I, 283, 570).

2. Durch Phosphorpentachlorid wird die Hydroxylgruppe der Phenole selbst schwierig durch Chlor ersetzt; leichter findet dieser Ersatz in den Nitrophenolen statt.

3. Ein sehr wichtiges Verfahren zur Darstellung von Chlorbenzolen und aromatischen Halogenderivaten überhaupt beruht in der Umwandlung sog. Diazoverbindungen, die man aus den Amidoverbindungen darstellt, den Reductionsproducten der Nitroverbindungen. Bei diesen Reactionen tritt keine Atomverschiebung ein, sondern das Chlor tritt bei der geeigneten Zersetzung der Diazoverbindung an dieselbe Stelle, an der vorher die Diazo-, die Amido- und die Nitrogruppe stand:

$$\text{Benzoldiazoniumchlorid: } C_6H_5N_2Cl = C_6H_5Cl + N_2.$$

Kennt man daher bei den Di- und Polysubstitutionsproducten die Constitution einer der in einander auf diese Weise übergehenden Verbindungen, so wird dadurch auch die Constitution der anderen bewiesen.

Name	Formel	F.	Kp.	D.
Monochlorbenzol	C_6H_5Cl	—45°	132°	1,128 (0°)
[1,2]-(o)-Dichlorbenzol	$C_6H_4Cl_2$	—	180°	
[1,3]-(m)-Dichlorbenzol . . .	. . .	—	172°	
[1,4]-(p)-Dichlorbenzol	. . .	+ 53°	172°	
[1,2,3]-(v)-Trichlorbenzol . . .	$C_6H_3Cl_3$	16°	218°	
[1,2,4]-(as)-Trichlorbenzol. . .	. . .	63°	213°	
[1,3,5]-(s)-Trichlorbenzol . . .	. . .	54°	208°	
[1,2,3,4]-(v)-Tetrachlorbenzol .	$C_6H_2Cl_4$	46°	254°	
[1,2,3,5]-(as)-Tetrachlorbenzol .	. . .	50°	246°	
[1,2,4,5]-(s)-Tetrachlorbenzol .	. . .	137°	244°	
Pentachlorbenzol.	C_6HCl_5	86°	276°	
Hexachlorbenzol	C_6Cl_6	226°	326°	

Bei dem Chloriren von Chlorbenzol entsteht vorzugsweise p-Dichlorbenzol und nur wenig o-Dichlorbenzol (B. **29**, R. 648). p-Dichlorbenzol wird auch aus p-Chinon (s. d.) mit Phosphorpentachlorid erhalten. Bei der weiteren Chlorirung von o-, m- und p-Dichlorbenzol entstehen 1,2,4-Trichlor- und 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol (C. 1905 II, 1528). Kennzeichnend für die **Dichlorbenzole** ist ihr Verhalten beim Nitriren:

o-Dichlorbenzol liefert [1,2]-Dichlor-4-nitrobenzol, F. 43°.
m-Dichlorbenzol « [1,3]-Dichlor-4-nitrobenzol, F. 32°.
p-Dichlorbenzol « [1,4]-Dichlor-3-nitrobenzol, F. 55°.

Hexachlorbenzol, Julin's Chlorkohlenstoff, ist auch bei der durchgreifenden Chlorirung vieler Alkylbenzole und anderer Benzolderivate (B. **29**, 875) erhalten worden. Es tritt ferner beim Leiten von $CHCl_3$ und von C_2Cl_4 durch eine glühende Röhre auf.

Brombenzole werden in ganz ähnlicher Weise wie die Chlorsubstitutionsproducte gewonnen, also 1. durch unmittelbare Substitution, vermittelt durch Bromüberträger, wie Aluminiumbromid (B. **10**, 971) oder ein Gemisch von Bromschwefel und Salpetersäure (B. **33**, 2883; C. 1901 II, 750); 2. aus Phenolen; 3. aus Diazoverbindungen (s. d.):

Name	Formel	F.	Kp.	D
Monobrombenzol	C_6H_5Br	—31°	155°	1,517 (0°)
[1,2]-(o)-Dibrombenzol	$C_6H_4Br_2$	+ 7,8°*)	224°	
[1,3]-(m)-Dibrombenzol . . .	. . .	— 6,5°*)	219,4°*)	
[1,4]-(p)-Dibrombenzol. . . .	. . .	89°	219°	
[1,2,3]-(v)-Tribrombenzol . . .	$C_6H_3Br_3$	87°	—	
[1,2,4]-(as)-Tribrombenzol . .	. . .	44°	275°	
[1,3,5]-(s)-Tribrombenzol . . .	. . .	119°	278°	
[1,2,3,4]-(v)-Tetrabrombenzol .	$C_6H_2Br_4$	—	—	
[1,2,3,5]-(as)-Tetrabrombenzol .	. . .	98°	329°	
[1,2,4,5]-(s)-Tetrabrombenzol .	. . .	175°	—	(B. **28**, 191)
Pentabrombenzol.	C_6HBr_5	160°	—	(C. 1900 I, 809)
Hexabrombenzol	C_6Br_6	üb.315°	—	

Von den Dibrombenzolen entsteht beim Bromiren des Benzols in der Hitze hauptsächlich die p- und nur wenig der o-Verbindung (B. **10**, 1345). Kennzeichnend für die Dibrombenzole ist, wie bei den Dichlorbenzolen das Verhalten beim Nitriren (s. S. 74).

*) Privatmitteilung von W. Körner.

Die Entstehung der Tribrombenzole aus den drei Dibrombenzolen lehrte W. Körner zur Ableitung der Constitution der ersteren und letzteren verwerthen (S. 37). Das Hexabrombenzol entsteht auch durch Erhitzen von CBr_4 auf 300°.

Chlorbrombenzole s. C. 1899 I, 835; II, 959.

Jodbenzole werden 1. nach Kekulé durch Erhitzen (200°) von Benzol, Jod und Jodsäure erhalten. Die Einwirkung verläuft für Benzol nach der Gleichung (A. **137**, 161):

$$5C_6H_6 + 4J + JO_3H = 5C_6H_5J + 3H_2O.$$

2. Oder man behandelt Benzol mit einem Gemisch von Jodschwefel (J_2S_2) und Salpetersäure, welche auf ersteren dissociirend wirkt (B. **33**, 2875; C. 1901 II, 750).

3. Häufiger sind die Jodbenzole aus den entsprechenden Amidoverbindungen mit Hilfe der Diazoverbindungen bereitet worden (s. d.).

4. Brombenzol kann man in Jodbenzol überführen, indem man es in aetherischer Lösung in Phenylmagnesiumbromid umwandelt und dieses mit Jod umsetzt (C. 1903 I, 318):

$$C_6H_5Br \xrightarrow{Mg} C_6H_5MgBr \xrightarrow{J_2} C_6H_5J + MgBrJ.$$

Name	Formel	F.	Kp.
Jodbenzol	C_6H_5J	−30°	188°
[1,2]-(o)-Dijodbenzol	$C_6H_4J_2$	+27°	286°
[1,3]-(m)-Dijodbenzol.	. . .	40°	285°
[1,4]-(p)-Dijodbenzol	. . .	129°	285°
[1,2,3]-(v)-Trijodbenzol	$C_6H_3J_3$	116°*)	
[1,2,4]-(as)-Trijodbenzol.	. . .	91,4°*)	
[1,3,5]-(s)-Trijodbenzol	. . .	184,4°*)	vgl.
[1,2,3,4]-(v)-Tetrajodbenzol . . .	$C_6H_2J_4$	136°*)	B. **34**, 3343.
[1,2,4,6]-(as)-Tetrajodbenzol . . .	. . .	148°	C. 1901 II, 535.
[1,2,4,5]-(s)-Tetrajodbenzol . .	. . .	254°*)	
Pentajodbenzol	C_6HJ_5	172°	
Hexajodbenzol	C_6J_6	140—150°	

Hexajodbenzol C_6J_6 entsteht bei durchgreifender Jodirung von Benzolcarbonsäuren (Benzoësäure, Terephtalsäure) mit Jod und rauchender Schwefelsäure, bildet rothbraune Nadeln, die bei 140 bis 150° unter Zersetzung schmelzen (B. **29**, 1631).

1,3,5-**Trijod**-2-**chlorbenzol** (C. 1907 I, 632). Ueber **Bromjodbenzole** s. B. **29**, 1405; C. 1899 II, 371. 1,3,5-**Trijod**-2,4,6-**tribrombenzol** $C_6Br_3J_3$, F. 322° (C. 1898 II, 972).

Jodidchloride. Jodosobenzol. Jodobenzol. Diphenyljodoniumhydroxyd. Die Jodbenzole und ihre Homologen werden durch Einwirkung von Chlor oder leicht Chlor abgebenden Substanzen in Jodidchloride, z. B. Phenyljodidchlorid $C_6H_5JCl_2$ (Willgerodt, 1886) übergeführt, welche das Chlor an Jod gebunden enthalten, sich also vom Jodtrichlorid JCl_3 ableiten. Die Bildung dieser eigenthümlichen Verbindungen kann zur Characterisirung von jodirten Benzolderivaten dienen.

Die Jodidchloride lassen sich leicht in Jodosobenzole z. B. C_6H_5JO umwandeln, als deren Chloranhydride sie zu betrachten sind.

*) Privatmittheilung von W. Körner.

Von Jodosobenzolen gelangt man durch Oxydation zu den Jodobenzolen z. B. $C_6H_5JO_2$. Aus Jodoso- und Jodobenzol endlich erhält man das stark basische Diphenyljodoniumhydroxyd.

Phenyljodidchlorid $C_6H_5JCl_2$, gelbe Nadeln, entsteht beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Jodbenzol in Chloroform. Durch Erhitzen wird es unter Entwickelung von Chlor in p-Jodchlorbenzol umgewandelt (C. 1907 I, 1198; II, 43). Mit Wasser und Alkali oder anderen Basen geschüttelt liefert es Jodosobenzol:

$$C_6H_5JCl_2 + 2KOH = C_6H_5JO + 2KJ + H_2O.$$

Jodosobenzol C_6H_5JO ist eine amorphe, gegen 210° explodirende Substanz; beim Behandeln mit angesäuerter KJ-Lösung giebt es seinen Sauerstoff unter Abscheidung der äquivalenten Jodmenge ab:

$$C_6H_5JO + 2KJ + 2CH_3COOH = C_6H_5J + 2CH_3COOK + 2J + H_2O.$$

Es besitzt basischen Character und giebt Salze, die sich von dem hypothetischen Hydrat $C_6H_5J(OH)_2$ ableiten, wie $C_6H_5J(OOCCH_3)_2$; $C_6H_5JCl_2$ ist daher auch als salzsaures Jodosobenzol aufzufassen.

Jodobenzol $C_6H_5JO_2$ entsteht aus Jodosobenzol beim Erhitzen für sich oder Kochen mit Wasser:

$$2C_6H_5JO = C_6H_5J + C_6H_5JO_2,$$

ferner durch Oxydation von Jodosobenzol mit unterchloriger Säure, oder Behandeln von Phenyljodidchlorid mit Chlorkalklösung (B. **29**, 1567; vgl. B. **33**, 853). Es entsteht auch aus Jodbenzol direct durch Oxydation mit Kaliumpersulfat und conc. Schwefelsäure (Caro'sches Reagens, B. **33**, 533). Jodobenzol explodirt bei 227—230°, es zeigt das Verhalten eines Superoxyds.

Mit conc. Flusssäure liefert das Jodobenzol: **Benzoljodofluorid** $C_6H_5JOFl_2$, welches mit Wasser das Jodobenzol regenerirt (B. **34**, 2631).

Diphenyljodoniumhydroxyd $(C_6H_5)_2JOH$ ist nur in wässeriger Lösung bekannt. Es entsteht beim Schütteln eines Gemenges von Jodoso- und Jodobenzol mit feuchtem Silberoxyd nach der Gleichung:

$$C_6H_5JO + C_6H_5JO_2 + AgOH = (C_6H_5)_2J.OH + JO_3Ag,$$

sein Jodid beim Kochen von Jodobenzol mit Jodkaliumlösung (B. **29**, 2008). Das Diphenyljodoniumhydroxyd reagirt stark alkalisch und bildet Salze: $(C_6H_5)_2J.J$, $(C_6H_5)_2JCl$, $(C_6H_5)_2J.NO_3$, welche an die Salze des Thalliums erinnern (vgl. Ammoniumverbindungen und Metallorganische Verbindungen Bd. I); Carbonat und Nitrat sind leicht löslich, Chlorid und Bromid bilden weisse Niederschläge. **Diphenyljodoniumjodid** $(C_6H_5)_2J.J$, ist mit dem Jodbenzol polymer. Es bildet gelbliche Nadeln, die sich in Alkohol schwer lösen und bei 175—176° schmelzen unter Bildung von Jodbenzol (V. Meyer, B. **27**, 1592; **28**, R. 80).

Fettaromatische Jodoniumsalze werden durch Umsetzung von Acetylensilberchlorid mit aromatischen Jodidchloriden erhalten:

$$2C_6H_5JCl_2 + HC{\equiv}CAg,AgCl = \frac{ClHC{:}CCl}{C_6H_5}\!\!>\!J{-}Cl + C_6H_5J + 2AgCl.$$

Dichlorvinylphenyljodoniumchlorid, F. 174°. Bromid, zersetzt sich bei 162°. Die freie Base ist nicht beständig (A. **369**, 132).

Es sind eine grössere Anzahl homologe und substituirte Jodidchloride, Jodoso- und Jodobenzole und Jodoniumhydroxyde dargestellt worden (vgl. z. B. C. 1900 I, 761; 1902 II, 1196; B. **34**, 3406, 3666; **37**, 1301; **39**, 269 u. a. m.).

B. Halogenabkömmlinge der Alkylbenzole.

Unter denselben Bedingungen, wie bei dem Benzol selbst, in der Kälte, bei Gegenwart von Jod, $MoCl_5$, VCl_4, $FeCl_3$, Bromschwefel und Salpetersäure (B. **33**, 2885) treten, bei den Alkylbenzolen die Chlor- und Bromatome fast nur in den Benzolrest ein, es entstehen aromatische Substitutionsproducte; z. B. liefert Toluol:

$$C_6H_5CH_3 \longrightarrow C_6H_4Cl.CH_3 \longrightarrow C_6H_3Cl_2CH_3 \text{ u. s. w.}$$
$$C_6H_5CH_3 \longrightarrow C_6H_4BrCH_3 \longrightarrow C_6H_3Br_2CH_3 \text{ u. s. w.}$$

Dagegen wird beim Einleiten von Chlor und Brom in die siedenden Alkylbenzole fast nur Wasserstoff der Seitenkette ersetzt, es entstehen aliphatische Substitutionsproducte; z. B. liefert Toluol:

$$C_6H_5CH_3 \longrightarrow \underset{\text{Benzylchlorid}}{C_6H_5CH_2Cl} \longrightarrow \underset{\text{Benzalchlorid}}{C_6H_5CHCl_2} \longrightarrow \underset{\text{Benzotrichlorid,}}{C_6H_5CCl_3}$$

Verbindungen, die dem:

$$\underset{\text{Aethylchlorid}}{CH_3CH_2Cl} \longrightarrow \underset{\text{Aethylidenchlorid}}{CH_3CHCl_2} \longrightarrow \underset{\text{Methylchloroform}}{CH_3CCl_3}$$

entsprechen und im Anschluss an die zugehörigen sauerstoffhaltigen Verbindungen:

$$\underset{\text{Benzylalkohol}}{C_6H_5CH_2OH} \longrightarrow \underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5CHO} \longrightarrow \underset{\text{Benzoësäure}}{C_6H_5CO_2H}$$

abgehandelt werden, in die man sie leicht umwandeln und aus denen man sie mit Phosphorpentachlorid darstellen kann.

Im Sonnenlicht wirken Chlor und Brom bei den niederen Homologen auch in der Kälte auf die aliphatische Seitenkette substituirend (B. **20**, R. 530; vgl. B. **35**, 868). Isopropylbenzol wird durch Chlor in der Siedehitze in p-Chlorisopropylbenzol umgewandelt (B. **26**, R. 771). Auch PCl_5 greift in der Hitze die Alkyle der Alkylbenzole an. — Uebrigens wirkt hier wie bei vielen anderen Reactionen die Anwesenheit sonstiger Substituenten im Benzolkern zuweilen reactionshindernd (C. 1898 I, 367, 1019).

Die beiden anderen Methoden, die für die Gewinnung von Halogenabkömmlingen des Benzols in Betracht kommen: Einwirkung von Halogenphosphorverbindungen auf Oxybenzole und Umwandlung entsprechender Diazoverbindungen, liefern im Benzolrest halogensubstituirte Alkylbenzole. Natürlich kann sowohl im aromatischen als auch im aliphatischen Rest desselben Alkylbenzols eine Substitution stattfinden. Immer sind die in die Seitenkette eingetretenen Halogenatome reactionsfähig, tauschen sich leicht gegen Radicale aus, während die in den Benzolrest eingetretenen Halogenatome sehr fest gebunden sind. Die aromatischen Monohalogenabkömmlinge der Alkylbenzole, besonders die Bromalkylbenzole, werden vielfach zum Aufbau höherer Alkylbenzole nach der von Fittig entdeckten Methode (S. 53) benutzt. Wichtig für die Erkenntniss der Constitution ist die Oxydation der Seitenketten zu Carboxylgruppen, wodurch man auch die in den Seitenketten etwa vorhandenen Halogenatome ermitteln kann (S. 56).

Mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung oder mit Jodwasserstoffsäure werden die Halogene durch Wasserstoff ersetzt.

Von den ungemein zahlreichen, hierher gehörigen aromatischen Halogensubstitutionsproducten der Alkylbenzole mögen zunächst als einfachste Vertreter die Monohalogentoluole zusammengestellt werden:

Name	Formel	F.	Kp.
[1,2]-, o-Fluortoluol .	$CH_3[1]C_6H_4[2]Fl$	—	114° (C. 1906 II, 1830)
[1,3]-, m-Fluortoluol .	$CH_3[1]C_6H_4[3]Fl$	—	115° «
[1,4]-, p-Fluortoluol .	$CH_3[1]C_6H_4[4]Fl$	—	116° «
[1,2]-, o-Chlortoluol .	$CH_3[1]C_6H_4[2]Cl$	—34°	156°
[1,3]-, m-Chlortoluol .	$CH_3[1]C_6H_4[3]Cl$	—48°	150°
[1,4]-, p-Chlortoluol .	$CH_3[1]C_6H_4[4]Cl$	+ 7°	163°
[1,2]-, o-Bromtoluol .	$CH_3[1]C_6H_4[2]Br$	—26°	181°
[1,3]-, m-Bromtoluol .	$CH_3[1]C_6H_4[3]Br$	—40°	183°
[1,4]-, p-Bromtoluol .	$CH_3[1]C_6H_4[4]Br$	+28°	184°
[1,2]-, o-Jodtoluol . .	$CH_3[1]C_6H_4[2]J$	—	204°
[1,3]-, m-Jodtoluol . .	$CH_3[1]C_6H_4[3]J$	—	204°
[1,4]-, p-Jodtoluol . .	$CH_3[1]C_6H_4[4]J$	35°	211°

o-, m- und p-Fluortoluol sind nach denselben Methoden wie das Fluorbenzol dargestellt worden. Beim Chloriren und Bromiren von Toluol in der Kälte oder bei Gegenwart von Jod oder $FeCl_3$ entstehen Para- und Orthoverbindungen in nahezu gleich grossen Mengen. Man kann das p-Chlortoluol von der o-Verbindung durch Erhitzen mit Schwefelsäure auf 150° trennen, wodurch die o-Verbindung in eine Sulfosäure übergeht.

Rein gewinnt man die sämtlichen Monochlor-, Monobrom- und Monojodtoluole durch Zersetzung der aus den drei Amidotoluolen oder Toluidinen erhaltenen Diazoverbindungen (s. d.). Leicht zugänglich sind o- und p-Chlortoluol aus den entsprechenden Toluidinen. Das m-Bromtoluol hat man auch so gewonnen, dass man Acet-p-toluidin bromirte zu m-Brom-acet-p-toluidin und hierauf die Amidogruppe durch Wasserstoff ersetzte.

Das m-Chlortoluol ist auch aus dem 3-Methyl-Δ_2-keto-R-hexen, in das der Methylendiacetessigester sich leicht umwandeln lässt, dargestellt worden, indem man zunächst mit Phosphorpentachlorid Tetrahydro-m-dichlortoluol bereitete, das sich in HCl und Dihydro-m-chlortoluol spaltet. Brom entzieht diesem Körper 2 Wasserstoffatome, es entsteht m-Chlortoluol (B. **27**, 3019):

$$\begin{matrix} CH_3 & & CH_3 & & CH_3 & & CH_3 \\ \dot{C}{=\!=}CH{-}CO & \rightarrow & \dot{C}{=\!=}CH{-}CCl_2 & \rightarrow & \dot{C}{=\!=}CH\quad CCl & \rightarrow & \dot{C}{=\!=}CH{-}CCl \\ \dot{C}H_2{-}CH_2{-}\dot{C}H_2 & & \dot{C}H_2{-}CH_2{-}\dot{C}H_2 & & \dot{C}H_2{-}CH_2{-}\ddot{C}H & & \dot{C}H{=}CH{-}\ddot{C}H \end{matrix}$$

Geht man vom Aethylidenbisacetessigester aus, so erhält man [1,3,5]-Chlor-m-xylol (B. **29**, 310); [1,3,6]-Chlorcymol ist in ähnlicher Weise aus dem Menthon oder Ketohexahydro-p-cymol dargestellt worden (B. **29**, 314).

Die dem p-Jodtoluol entsprechende Jodoso- und Jodoverbindung ist bekannt (B. **26**, 358; **27**, 1903).

Für die Halogentoluole ist ihre Umwandlung in feste Nitrohalogentoluole und ihre Oxydation zu den Halogenbenzoësäuren von bekannter Constitution kennzeichnend. Chromsäure oxydirt die m- und p-Halogentoluole zu den entsprechenden Carbonsäuren, sie verbrennt dagegen die o-Halogentoluole vollständig. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure, durch Kaliumpermanganat oder Ferricyankalium werden alle drei Isomeren, auch die Orthoverbindungen, in Carbonsäuren übergeführt.

Aromatische Dihalogentoluole mit gleichartigem Halogen sind 6 Isomere möglich. Die 6 isomeren Dichlortoluole sind bekannt (B. **29**, R. 867), sie

sind isomer mit dem Benzalchlorid $C_6H_5CHCl_2$ und den drei Chlorbenzylchloriden $ClC_6H_4CH_2Cl$. Ausführliches über die höheren Chlorirungsproducte des Toluols s. C. 1902 II, 1178; 1904 II, 1292 u. a. O. Auch die 6 isomeren Dibromtoluole und Dijodtoluole sind sämtlich dargestellt worden (C. 1910 I, 525). Pentabromtoluol entsteht aus Suberan und Brom (S. 22). Die 6 isomeren Tribromxylole sind sämtlich bekannt (C. 1906 II, 1831).

Die nachstehende Zusammenstellung enthält die leicht zugänglichen Bromderivate von Polymethylbenzolen:

Name	F.	Kp.
[1,2,4]-Brom-o-xylol	—2°	214°
[1,3,4]-Brom-m-xylol	—	203°
[1,4,2]-Brom-p-xylol	+9°	200°
Tribromhemimellithol (S. 58)	245°	—
[1,2,4,3]-Monobrompseudocumol (S. 58)	—	237°
[1,2,4,3,6]-Dibrompseudocumol	64°	293°
Tribrom-pseudocumol	224°	—
Monobrom-mesitylen(S. 58)	—1°	225°
Dibrom-mesitylen	+60°	285°
Tribrom-mesitylen	224°	—
Monobrom-prehnitol (S. 59)	30°	265°
Dibrom-prehnitol	210°	—
Monobrom-isodurol (S. 59)	—	253°
Dibrom-isodurol	209°	—
Monobrom-durol (S. 59)	61°	262°
Dibrom-durol	199°	317°
Brompentamethylbenzol	160°	289°

Bemerkenswert ist ferner, dass conc. Schwefelsäure auch Bromatome, ähnlich wie Alkylgruppen (S. 54) zu übertragen vermag; so wird durch conc. Schwefelsäure Monobromdurol zunächst in Dibromdurol und Durol umgewandelt (B. **25**, 1526).

Eine Anzahl jodirter Alkylbenzole sind analog dem Jodbenzol selber mittelst Jodschwefel und Salpetersäure dargestellt worden (vgl. B. **33**, 2875). — Ueber den Einfluss der Alkylgruppen auf die »Rückwärtssubstitution« des Jods in jodirten Benzolen siehe J. pr. Ch. [2] **65**, 564.

3. Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Benzolkohlenwasserstoffe,

in denen der stickstoffhaltige Rest durch Stickstoffbindung mit dem Benzolkern zusammenhängt.

Man kann diese Verbindungen nach der Zahl der in den Resten enthaltenen Stickstoffatome eintheilen. Die erste Klasse bilden die Verbindungen, deren stickstoffhaltige Gruppen nur ein Stickstoffatom enthalten. An die Spitze stellen wir die für die Benzolderivate überhaupt so characteristischen *Nitro*verbindungen, die stickstoffhaltigen Ausgangskörper zur Gewinnung der folgenden Gruppen. An sie reihen sich die *Amido*verbindungen, zu denen die Generatoren zahlreicher Theerfarbstoffe und therapeutisch wichtiger aromatischer Verbindungen gehören. Den Uebergang zwischen beiden Gruppen bilden die *Nitroso-* und die *β-Hydroxylamin*verbindungen.

Die zweite Klasse bilden die Verbindungen, deren stickstoffhaltige Reste zwei und mehr mit einander verbundene Stickstoffatome enthalten. Zwei Stickstoffatome enthalten die *Nitroamine*, die *Nitroso-β-hydroxylamine*, die *Nitrosamine*, die *Azoxyverbindungen*, die *Hydrazine*, die *Diazo-* und die *Azoverbindungen*. Drei Stickstoffatome enthalten die *Nitrosohydrazine*, die *Diazoamidoverbindungen* und die *Azoimidoverbindungen*; vier Stickstoffatome die *Diazohydrazido-* oder *Buzylenverbindungen*, und die *Tetrazone*; fünf Stickstoffatome die *Disdiazoamidoverbindungen*; acht Stickstoffatome die *Bisdiazotetrazone* oder *Oktazone*.

Die Kenntnis einiger dieser Körperklassen ist auch für die Chemie der anorganischen Stickstoffverbindungen von der grössten Bedeutung geworden. Denken wir uns diese 19 Gruppen aromatischer Stickstoffverbindungen von den anorganischen Stickstoffverbindungen abgeleitet, deren Formel wir beim Ersatz der aromatischen Reste durch Wasserstoff erhalten, so kommen von den 19 Formeln nur sechs in freiem Zustande oder in Form anorganischer Verbindungen bekannten Körpern zu, sie sind in der nachfolgenden Uebersicht fett gedruckt:

1.	*Nitro*verbindungen	abgel.	von	**H.NO$_2$**
2.	*Nitroso*verbindungen	»	»	H.NO[1]
3.	β-*Hydroxylamin*verbindungen	»	»	**H.NHOH**
4.	*Amido*verbindungen	»	»	**H.NH$_2$**
5.	*Nitroamine*	»	»	**H.NH.NO$_2$**
6.	*Nitroso-β-hydroxylamine*	»	»	H.N(OH).NO
7.	*Nitrosamine*	»	»	H.NH.NO
8.	*Diazo*verbindungen	»	»	H.N=N.OH bez. H.NH.NO od. H.N(OH):N
9.	*Azo*verbindungen	»	»	H.N=N.H
10.	*Azoxy*verbindungen	»	»	H.N—N.H (mit O-Brücke)
11.	*Hydrazine*	»	»	**H.NH.NH$_2$**
12.	*Nitrosohydrazine*	»	»	H.N(NO).NH$_2$
13.	*Diazoamido*verbindungen	»	»	H.N=N.NH$_2$
14.	*Diazooxyamido*verbindungen	»	»	H.N=N—NHOH
15.	*Diazoimido*verbindungen	»	»	**H.N<(N)(N)**
16.	*Diazohydrazo-* oder *Buzylen*verb.	»	»	H.N=N.NH.NH$_2$
17.	*Tetrazone*	»	»	H.NH.N=N.NH$_2$
18.	*Bisdiazoamido*verbindungen	»	»	H.N=N—NH—N=N.H
19.	*Bisdiazotetrazone* oder *Oktazone*	»	»	H.N:N.NH.N:N.NH.N:NH.

Die ersten drei Gruppen werden in der vorstehenden Reihenfolge abgehandelt. An die β-Hydroxylamine (3) schliessen sich die Nitroso-β-hydroxylamine (6). Es folgen die Amidoverbindungen (4), die Nitrosamine (7), die Nitroamine (5), die Diazoverbindungen (8), die Diazoamido- (13), die Bisdiazoamido- (18), die Diazooxyamido- (14) und die Azoimidoverbindungen (15). Hieran reihen sich die Azoxy- (10) und Azoverbindungen (9). Den Schluss bilden die Hydrazine (11), die Nitroso-

[1]) Ueber das hypothetische *Nitroxyl* HNO, oder dessen Hydratform das *Dioxyammoniak* HN(OH)$_2$ vgl. Angeli »Ueber einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs«, Stuttgart 1908.

hydrazine (12), die Tetrazone (17), Diazohydrazo- oder Buzylenverbindungen (16) und die Bisdiazotetrazone oder Oktazone (19). Für diese Anordnung sind die genetischen Beziehungen der einzelnen Körperklassen zueinander massgebend, die vor den rein systematischen den Vorrang beanspruchen.

1. Nitroderivate des Benzols und der Alkylbenzole.

Das Benzol und die Alkylbenzole, welche noch am Kern stehende Wasserstoffatome enthalten, geben bei der Einwirkung von Salpetersäure leicht Nitroderivate:

$$C_6H_6 + NO_2OH = C_6H_5NO_2 + H_2O.$$

In diesen mehr oder weniger gelb gefärbten Verbindungen ist der Stickstoff der Nitrogruppe mit einem Kohlenstoffatom in unmittelbarer Bindung, wie im Nitromethan, denn es entstehen durch Reduction Amidoverbindungen:

$$C_6H_5NO_2 + 6H = C_6H_5NH_2 + 2H_2O.$$

In dem vorhergehenden Abschnitt wurde mitgetheilt, dass man durch Chlor und Brom sämmtliche Wasserstoffatome des Benzols ersetzen kann. Anders ist es bei der Einführung der Nitrogruppen. Leicht treten die beiden ersten Nitrogruppen ein, schwer die dritte, und es ist nicht gelungen, mehr als drei Nitrogruppen direct in ein Benzolderivat einzuführen.

Energischer als Salpetersäure wirkt ein Gemenge von Salpetersäure (1 Th.) und Schwefelsäure (2 Th.), indem letztere Wasser entziehend wirkt; es entstehen hierbei meist Di- und Trinitroproducte. Eine gemässigtere Nitrirung erzielt man, wenn man die Substanz zuerst in Eisessig oder Chloroform (B. **42**, 4151) löst. Je mehr Alkylgruppen ein Benzolkohlenwasserstoff enthält, um so leichter ist er nitrirbar. Die Entstehung von Nitrophenolen bei der Nitrirung von Benzolkohlenwasserstoffen kann durch die Annahme einer Addition der Salpetersäure an doppelte Bindungen des Benzolringes und Abspaltung von salpetriger Säure einer- und Wasser andererseits erklärt werden (B. **24**, R. 721; **42**, 4152). Derartige labile Additionsproducte dürften auch die Ursache der bei der Nitrirung zunächst auftretenden dunkelbraunen Färbung sein. Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure tritt die Nitrogruppe bei Alkylbenzolen in die aliphatische Seitenkette. Die so entstehenden Verbindungen werden später im Anschluss an die entsprechenden Alkohole abgehandelt (B. **27**, R. 193; C. 1899 I, 1237).

Als ein vorzügliches Nitrirungsmittel hat sich in einzelnen Fällen das Benzoyl- und Acetylnitrat (s. d.) erwiesen (B. **39**, 3798; C. 1907 I, 1025). Man vermeidet hierbei das bei der Nitrirung mit Salpetersäure auftretende Wasser:

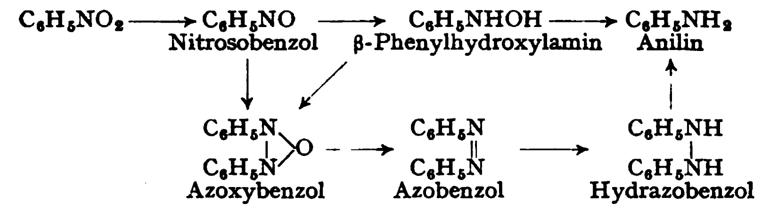
$$C_6H_6 + C_6H_5COONO_2 = C_6H_5NO_2 + C_6H_5COOH.$$

Auch durch Einwirkung von Al_2Cl_6 auf ein Gemisch des Kohlenwasserstoffs mit Aethylnitrat können Nitroverbindungen gewonnen werden (C. 1908 II, 403).

Aus den aromatischen Aminen, die durch Reduction der Nitroverbindungen entstehen, kann man letztere wieder gewinnen durch Vermittelung der Diazoverbindungen, deren salpetrigsaure Salze mit Kupferoxydul Nitrokörper liefern. Auch durch directe Oxydation sind Nitroverbindungen aus Aminen erhalten worden, z. B. Nitrobenzol aus Anilin mit Kaliumpermanganat oder Sulfomonopersäure, wobei als Zwischenproducte β-Phenylhydroxylamin (S. 78) und Nitrosobenzol (S. 80) isolirt worden sind (B. **32**, 1675).

Eigenschaften und Verhalten. Die Nitrokohlenwasserstoffe lösen sich nur sehr wenig in Wasser, aber sie sind in concentrirter Salpetersäure löslich und werden aus dieser Lösung durch Wasser gefällt. Leicht lösen sie sich in Alkohol, Aether, Eisessig u. a. m. Die Nitroproducte zeigen meist einen höheren Schmelzpunkt als die entsprechenden Bromderivate.

Besonders wichtig ist die leichte Reductionsfähigkeit der Nitroverbindungen. Als Zwischenproducte der Reduction zu Amidoverbindungen hat man die Nitrosoverbindungen und die β-Phenylhydroxylamine (S. 79) festgehalten. Beide vereinigen sich bei Verwendung alkalischer Reductionsmittel unter der Einwirkung des Alkali zu Azoxyverbindungen, die dann weiterhin einer Reduction zu Azo- und Hydrazoverbindungen unterliegen. Diese genetischen Beziehungen veranschaulicht das Schema:



Bei der electrolytischen Reduction in Schwefelsäure gelöster Nitrokörper entstehen neben den Amidokohlenwasserstoffen Amidophenole durch Umlagerung der unbeständigen β-Phenylhydroxylamine (B. **29**, R. 230); in salzsaurer Lösung bilden sich auf einem ähnlichen Wege p-Chloraniline (B. **29**, 1894; C. 1907 I, 463).

Ueber electrolytische Reduction von Nitrokörpern vgl. auch C. 1901 I, 105, 149; B. **38**, 4006; A. **355**, 175 u. a. O.

Die leichte Reducirbarkeit der Nitroverbindungen zu Substanzen, von denen viele vor allem in der Teerfarbenfabrikation die mannigfaltigste Verwendung finden, verschaffen ihnen die Bedeutung wichtiger und unentbehrlicher Zwischenproducte.

Durch Oxydation mit alkalischer Ferridcyankaliumlösung werden bes. die Polynitrobenzole leicht in Polynitrophenole umgewandelt. Nitrobenzol liefert beim Erwärmen mit gepulvertem Aetzkali o-Nitrophenol neben Azoxybenzol; ähnlich verhält sich m-Nitrotoluol, welches m-Nitro-o-kresol, und m-Dinitrobenzol, welches 2,4-Dinitrophenol giebt (B. **32**, 3486; **34**, 2444, C. 1901 I, 149).

Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200—300° werden in manchen Polynitrokohlenwasserstoffen die Nitrogruppen durch Chlor ersetzt, theilweise tritt dann noch eine weitere Chlorirung ein (B. **29**, R. 594).

Nitrobenzole. Die Schmelzpunkte und Kochpunkte der bekannten Nitrobenzole enthält die nachfolgende Zusammenstellung:

Name	Formel	F.	Kp.
Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$	+5,72°	209° (C. 1897 II, 547)
[1,2]-, o-Dinitrobenzol . .		116°	319° (773 mm)
[1,3]-, m-Dinitrobenzol . .	$C_6H_4(NO_2)_2$	90°	303° (771 mm)
[1,4]-, p-Dinitrobenzol . .		172°	299° (777 mm)
[1,2,4]-, as-Trinitrobenzol .	$C_6H_3(NO_2)_3$	57°	—
[1,3,5]-, s-Trinitrobenzol . .		121°	—
[1,2,3,5]-Tetranitrobenzol .	$C_6H_2(NO_2)_4$	116°	—

Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$ wurde 1834 von Mitscherlich (Pogg. Ann. **31**, 625) entdeckt bei der Behandlung von Benzol mit Salpetersäure. Es bildet sich auch bei der Oxydation von Anilin (S. 86). Technisch wird es in grossem Maassstabe dargestellt und meist auf Anilin und auf Azobenzol verarbeitet. Zur technischen Darstellung des Nitrobenzols lässt man unter Rühren ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure zu Benzol fliessen, das sich in gusseisernen Cylindern befindet (s. G. Schultz, Chemie des Steinkohlentheers).

Das Nitrobenzol ist eine schwach gelbliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, D_{20} 1,20, die ähnlich wie Benzaldehyd oder Bittermandelöl riecht, in verdünnter wässeriger Lösung süss schmeckt (B. **27**, 1817) und giftig wirkt, besonders wenn der Dampf eingeathmet wird. Ausser in der Farbentechnik wird das Nitrobenzol auch in der Riechstofftechnik verwendet, um Seifen den Geruch nach Bittermandelöl zu erteilen (*unechtes Bittermandelöl, Mirbanöl*). Im Laboratorium dient es manchmal als Lösungsmittel. Das Verhalten des Nitrobenzols bei der Reduction wurde oben bereits besprochen (S. 71); das technisch wichtigste Product derselben ist das Anilin (S. 85). Das Nitrobenzol dient bei verschiedenen wichtigen Reactionen als Oxydationsmittel (s. *Rosanilin* und *Chinolin*).

Dinitrobenzole $C_6H_4(NO_2)_2$: Kocht man Benzol längere Zeit mit rauchender Salpetersäure oder erwärmt kurze Zeit mit Salpetersäure und Schwefelsäure, so entsteht hauptsächlich m-Dinitrobenzol neben der in Alkohol leichter löslichen o- und p-Dinitroverbindung (B. **7**, 1372). Die Metaverbindung wird in der Farbstofftechnik zur Bereitung von m-*Phenylendiamin* verwendet.

Das p-Dinitrobenzol gewinnt man auch aus dem p-*Chinondioxim* (s. d.) durch Oxydation, das o-Dinitrobenzol aus den Rückständen von der m-Dinitrobenzolbereitung durch Lösen in dem zweifachen Gewicht kochender Salpetersäure und Eingiessen in das fünf- bis sechsfache Volum kalter Salpetersäure, wodurch sich das o-Dinitrobenzol in Krystallen ausscheidet (B. **26**, 266).

Die Dinitrobenzole sind der halbseitigen Reduction fähig zu Nitroanilinen (s. d.), die den genetischen Zusammenhang der Phenylendiamine mit den Dibrombenzolen und den Benzoldicarbonsäuren oder Phtalsäuren vermitteln (S. 37).

Ortho-dinitrobenzol krystallisirt in Tafeln, liefert mit Natronlauge gekocht o-Nitrophenol, mit alkoholischem Ammoniak erhitzt o-Nitranilin; ähnlich verhalten sich andere aromatische o-Dinitroverbindungen.

Meta-dinitrobenzol bildet mit Ferridcyankalium und Natronlauge oder mit gepulvertem KOH erwärmt α- oder [1,OH,2,4]-Dinitrophenol und β- oder [1,OH,2,6]-Dinitrophenol (vgl. S. 71). Durch alkoholisches Cyankalium wird eine NO_2-Gruppe durch Aethoxyl ersetzt unter gleichzeitigem Eintritt einer Cyangruppe: es entsteht [2]-Nitro-[6]-aethoxybenzonitril (B. **17**, R. 19). Mit Alkalisulfit bildet es unter gleichzeitiger Reduction und Sulfurirung m-Nitranilin-p-sulfosäure (B. **29**, 2448).

Para-dinitrobenzol, farblose Nadeln.

Durch Erhitzen der Dinitrobenzole mit Chlor oder Brom auf 200° werden die Nitrogruppen ganz oder theilweise durch Halogene ersetzt (B. **24**, 3749). Durch Erwärmen der Dinitrobenzole mit Natrium-methylat oder

-aethylat wird eine Nitrogruppe durch die Methoxy- bez. Aethoxygruppe ersetzt (C. 1899 I, 1027).

Trinitrobenzole: [1,3,5]-, **s-Trinitrobenzol**, schneeweisse Blättchen, entsteht aus m-Dinitrobenzol oder durch Erhitzen von Trinitrobenzoesäure, sowie synthetisch beim Ansäuren von Nitromalonaldehydnatrium (B. **28**, 2597; C. 1899 II, 609), [1,2,4]-, **as-Trinitrobenzol** aus p-Dinitrobenzol beim Erhitzen mit Salpetersäure und Pyroschwefelsäure auf 180°. Das s-Trinitrobenzol lässt sich zu Pikrinsäure oder [1,OH,2,4,6]-Trinitrophenol oxydiren. Das s-Trinitrobenzol bildet mit Anilin, Naphtalin u. a. m. additionelle Verbindungen; ähnliche Verbindungen liefern auch m- und p-Dinitrobenzol, Trinitrotoluol u. a m. (B. **13**, 2346; **16**, 234; **39**, 76; C. 1906 II, 1249). Mit wässerigen Alkalien giebt das s-Trinitrobenzol orangerothe Färbungen, welche vielleicht auf Bildung unbeständiger Salze beruhen; auch mit Natriumalkoholaten bildet es additionelle Verbindungen salzartiger Natur, aus denen Wasser das Trinitrobenzol quantitativ regenerirt. Man kann sie auffassen als Salze »chinol«artiger Nitronsäuren:

$$\begin{matrix}CH_3O\\H\end{matrix}\!\!>\frac{NO_2\quad H}{NO_2\quad H} = N\!\!<\!\!\begin{matrix}O\\ONa\end{matrix}$$

(vgl. »Chinole« und A. **323**, 219; C. 1903 I, 707; B. **42**, 2119). Beim Erwärmen mit Natriumalkoholatlösung wird eine Nitrogruppe des s-Trinitrobenzols durch die Alkoxylgruppe ersetzt (C. 1901 I, 1289).

as-Tetranitrobenzol $C_6H_2[1,2,3,5](NO_2)_4$, gelbe Nadeln, entsteht aus Dinitro-dinitrosobenzol (S. 79) durch vorsichtige Oxydation mit Salpetersäure (B. **34**, 56).

Nitrohalogenbenzole. Bildungsweisen: 1. Beim Nitriren von Fl-, Cl-, Br-, J-Benzol; es entstehen überwiegend p- neben o-Mononitrohalogenbenzolen. 2. Durch Behandeln der Nitrobenzole mit Brom oder Chlor; es wird bei Polynitroverbindungen leicht eine Nitrogruppe durch Halogen ersetzt. 3. Oder man verwandelt die Dinitrobenzole in Nitraniline und ersetzt die Amidogruppe mittelst der Diazoverbindungen durch Halogene. 4. Die Nitrophenole liefern mit PCl_5: Chlornitrobenzole.

Die Halogennitrobenzole vermitteln den Uebergang von den Dinitro-, Nitroamido-, Diamido- zu den Halogenamido- und Dihalogenbenzolen, sie sind daher für die Erkenntnis der Zusammengehörigkeit der verschiedenen Disubstitutionsproducte des Benzols besonders wichtig:

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\!<\!\begin{matrix}NO_2\\NH_2\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\!<\!\begin{matrix}NO_2\\Br\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\!<\!\begin{matrix}NH_2\\Br\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\!<\!\begin{matrix}Br\\Br.\end{matrix}$$

Wenn Nitrogruppen in Ortho- oder Para-Stellung zu einem Halogenatom in den Benzolkern treten, so wird dieses Halogenatom gegen Alkalien, Ammoniak u. s. w. reactionsfähig wie in den Halogenalkylen (Bd. I), während eine Nitrogruppe in Meta-Stellung diesen Einfluss nicht ausübt (vgl. hierzu C. 1903 I, 571). Besonders auffallend erkennt man diese Gesetzmässigkeit an dem Verhalten des 1,2,4,6-Tetrachlor-3,5-dinitrobenzols. In demselben können nur die Halogenatome 2, 4 und 6, nicht dagegen das in m-Stellung zu den beiden Nitrogruppen befindliche Cl-Atom 1 durch die Reste NH_2, NHC_6H_5, OC_2H_5 etc. ersetzt werden (C. 1904 I, 1408). Die Lockerung der Halogenbindung tritt umsomehr hervor je mehr Nitrogruppen in den Kern eintreten, so dass das 1,3,5,6-Trinitrochlorbenzol oder Pikrylchlorid (S. 74) den Character eines Säurechlorids hat.

In einzelnen Fällen wird nicht das Halogen, sondern eine Nitrogruppe abgespalten, vgl. sym. Dinitrochlor- und 1-Cl-3,4,6-Trinitrochlorbenzol.

Nachstehend sind die Schmelzpunkte der isomeren **Mononitro-fluor-chlor-, brom- und jodbenzole** angegeben:

	[1,2]	[1,3]	[1,4]	
$C_6H_4Fl(NO_2)$	—8°	+1,69°	+26,5°	(C. 1905 I, 29, 1230).
$C_6H_4Cl(NO_2)$	32,5°	48° *)	83°	(C. 1898 II, 238; 1903 I, 208)
$C_6H_4Br(NO_2)$	43,1° *)	56°	126°	(B. **29**, 788)
$C_6H_4J(NO_2)$	49°	36° *)	171,4°	(B. **29**, 1880].

Meta-chlornitrobenzol kommt in 2 phys. Modifikationen vor: nach dem Schmelzen rasch abgekühlt schmilzt es schon bei 23,7°, nach kurzer Zeit verwandelt es sich in die bei 44,2° schmelzende stabile Modification. Die gleiche Erscheinung zeigt auch das p-Nitrofluorbenzol: F. 21,5° und 26,5°. Von den zahlreichen bekannt gewordenen Nitrohalogenbenzolen sei noch das in drei einander sehr ähnlichen Modificationen erhaltene [1,Cl,3,4]-**Dinitrochlorbenzol**, F. 36,3°, 37° und 38°, hervorgehoben (B. **9**, 760; C. 1908 II, 1425).

sym-**Dinitrochlorbenzol**, F. 59°, entsteht durch Chloriren von m-Dinitrobenzol, beim Erwärmen mit Natriumalkoholatlösung tauscht es nicht das Cl-Atom (s. o.), sondern eine NO_2-Gruppe gegen eine RO-Gruppe aus, einen Nitrochlorphenolaether bildend (C. 1900 I, 1115; 1901 I, 1289).

Analog verhält sich das [1,Cl,3,4,6]-**Trinitrochlorbenzol**, F. 116°, das man durch weitere Nitrirung des [1,Cl,3,4]-Dinitrobenzols erhält. Bei der Einwirkung von Ammoniak wird die in 3-Stellung befindliche Nitrogruppe durch die Amidogruppe ersetzt (B. **36**, 3953).

[1,2,4,5]-**Dichlordinitrobenzol**, F. 114°, und [1,2,3,4]-**Dichlordinitrobenzol**, F. 55°, entstehen neben einander bei der Nitrirung des o-Dichlorbenzols. Beim Erwärmen mit Ammoniak tauscht das erste eine Nitrogruppe, das zweite ein Cl-Atom gegen die NH_2-Gruppe aus (B. **37**, 3892).

[1,3,5,4,Cl]**Trinitrochlorbenzol, Pikrylchlorid** $C_6H_2Cl(NO_2)_3$, F. 83°, aus Pikrinsäure mittelst PCl_5. Letzteres giebt mit wässerigem Ammoniak Pikramid $C_6H_2(NH_2)(NO_2)_3$, beim Kochen mit Soda entsteht Pikrinsäure. **Pikrylbromid** $C_6H_2(NO_2)_3Br$, F. 123°, aus Bromdinitrobenzol mit Salpetersäure (C. 1903 I, 963).

Dinitrodichlorbenzole und deren Umsetzungsproducte sind C. 1902 II, 513; 1903 I, 503, 511 beschrieben; **Dinitrotrichlorbenzol**, F. 130° s. B. **29**, R. 1155.

Von den 6 isomeren **Dibromnitrobenzolen** können 5 durch directe Nitrirung der drei Dibrombenzole erhalten werden, und zwar liefert:

o-Dibrombenzol	1. [1,2]-Dibrom-4-nitrobenzol,	F. 58°,	Hauptproduct.
	2. [1,2]-Dibrom-3-nitrobenzol,	F. 85,2°,	Nebenproduct.
m-Dibrombenzol	1. [1,3]-Dibrom-4-nitrobenzol,	F. 61°,	Hauptproduct.
	2. [1,3]-Dibrom 2-nitrobenzol,	F. 82°,	Nebenproduct.
p-Dibrombenzol	[1,4]-Dibrom-1-nitrobenzol,	F. 85°.	

Das noch fehlende [1,3]-Dibrom-5-nitrobenzol, F. 104,5° wurde von Körner (J. 1875, 306) aus dem Dibrom-p-nitranilin durch Eliminirung der Amidogruppe dargestellt. Ueber die Umwandlung der Dibromnitrobenzole in die Tribrombenzole und ihre Bedeutung für die Konstitutionsbestimmung der drei Dibrombenzole vgl. S. 37.

Nitrotoluole. [1,2]-, o-**Nitrotoluol** $CH_3[1]C_6H_4[2]NO_2$, zwei Modificationen, F. —9° und —4°, Kp. 218°, und [1,4]-, p-**Nitrotoluol** $CH_3[1]C_6H_4[4]NO_2$, F. 54°, Kp. 230°, entstehen durch Nitriren von Toluol; sie

*) Privatmitteilung von W. Körner.

werden durch fractionirte Destillation getrennt und liefern reducirt die technisch wichtigen Toluidine. Nitrirt man bei —55°, so entsteht 5,5 mal so viel p- als o-Nitrotoluol (B. **26**, R. 362), auch bei höherer Temperatur wird mit rauchender Salpetersäure vorherrschend p-Nitrotoluol erhalten, während Salpeterschwefelsäure bei niederer Temperatur gegen 66 pct. o-Nitrotoluol liefert.

Bei weiterer Nitrirung von o- und p-Nitrotoluol entstehen: [2,4]-**Dinitrotoluol**, F. 70°, [2,5]-**Dinitrotoluol**, F. 48°, (B. **21**, 433; **22**, 2679) und [2,4,6]-**Trinitrotoluol**, F. 82°.

Merkwürdig ist die Umwandlung von o-Nitrotoluol durch Erhitzen mit Alkalilauge in *Anthranilsäure*, wobei o-Nitrosobenzylalkohol und Anthranil als Zwischenproducte isolirt worden sind (C. 1908 II, 210). Die Reaction verläuft danach in folgenden Phasen:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]CH_3\\ [2]NO_2\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2OH\\ [2]NO\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}[1]CH\\ [2]N\end{cases}\!\!>O \rightarrow C_6H_4\begin{cases}[1]COOH\\ [2]NH_2\end{cases};$$

ähnlich entsteht aus o-Nitrotoluolsulfosäure: *Anthranilsulfosäure* (C. 1903 I, 371) und beim Erhitzen von o-Nitrotoluol mit Brom auf 170°: *Dibromanthranilsäure*.

o-Nitrotoluol liefert beim Kochen mit HgO in alkalischer Lösung eine Mono- und eine Diquecksilberverbindung. Letztere besitzt wahrscheinlich die Formel $NO_2[1]C_6H_4[2]CH\langle{}^{Hg}_{Hg}\rangle O$; sie bildet dunkelgelbe Krystalle, die sich oberhalb 220° zersetzen und durch conc. Salzsäure in der Kälte glatt in $HgCl_2$ und *Anthranil* (s. d.) zerlegt werden (B. **40**, 4209; C. 1908 I, 1346):

$$C_6H_4\begin{cases}[1]CHHg_2O\\ [2]NO_2\end{cases} + 4HCl = C_6H_4\begin{cases}[1]CH\\ [2]N\end{cases}\!\!>O + 2HgCl_2 + 2H_2O.$$

Auch p-Nitro- und 2,4-Dinitrotoluol reagiren mit HgO.

[1,3]-, m-**Nitrotoluol** $CH_3[1]C_6H_4[3]NO_2$, F. 16°, Kp. 230°, entsteht, wenn man Acet-p-toluidin nitriert und die Amidgruppe durch Wasserstoff ersetzt (B. **22**, 831). Bei weiterer Nitrirung von m-Nitrotoluol entsteht [3,4]-**Dinitrotoluol**, F. 61°, und [3,5]-**Dinitrotoluol**, F. 92° (B. **27**, 2209).

Nitroproducte anderer Alkylbenzole. Bei der Leichtigkeit, mit der die aromatischen Nitroverbindungen entstehen, eignen sich viele zur Erkennung und zum Nachweis ihrer Grundkohlenwasserstoffe. Einige derselben werden im Nachfolgenden zusammengestellt:

[4]-**Nitro-o-xylol** $NO_2[4]C_6H_3[1,2](CH_3)_2$, F. 29° (B. **17**, 160; **18**, 2670). [4,5]- und [4,6]-**Dinitro-o-xylol**, F. 116° und 76° (B. **35**, 628).

[5]-**Nitro-m-xylol**, F. 74°. [2,4]-**Dinitro-m-xylol**, F. 82°. [2,6]-**Dinitro-m-xylol**, F. 93°. [2,4,6]-**Trinitro-m-xylol**, F. 182° (B. **17**, 2424). [4,5,6]-**Trinitro-m-xylol**, F. 125° (C. 1906 II, 29; 1909 I, 1320).

[2]-**Nitro-p-xylol**, Kp. 239° (B. **18**, 2680). [2,6]-**Dinitro-p-xylol**, F. 123° und [2,3]-**Dinitro-p-xylol**, F. 93°, bilden eine Doppelverbindung vom F. 99° (B. **15**, 2304). [2,3,6]-**Trinitro-p-xylol**, F. 137° (B. **19**, 145).

[2,4]-**Dinitroaethylbenzol**, $Kp._{10}$ 163°. [2,4,6]-**Trinitroaethylbenzol**, F. 37° (B. **42**, 2633).

Nitromesitylen $NO_2[2]C_6H_2[1,3,5](CH_3)_3$, F. 44° (B. **33**, 3625). **Dinitromesitylen**, F. 86°. **Trinitromesitylen**, F. 232° (vgl. B. **29**, 2201).

Nitro-pseudocumol $NO_2[5]C_6H_2[1,2,4](CH_3)_3$, F. 71°. **Dinitro-pseudocumol** $(NO_2)_2[3,5]C_6H[1,2,4](CH_3)_3$, F. 172°. [3,5,6]-**Trinitro-pseudocumol** $(NO_2)_3[3,5,6]C_6[1,2,4](CH_3)_3$, F. 185° (B. **42**, 3608).

[4,5,6]-**Trinitro-v-trimethylbenzol** $(NO_2)_3[4,5,6]C_6[1,2,3](CH_3)_3$, F. 209° (B. **19**, 2517).

Nitroprehnitol $NO_2[5]C_6H[1,2,3,4](CH_3)_4$, F. 61° (B. **21**, 905). **Dinitroprehnitol**, F. 178°. **Dinitro-isodurol** $(NO_2)_2[4,6]C_6[1,2,3,5](CH_3)_4$, F. 156°. **Dinitrodurol** $(NO_2)_2[3,6]C_6[1,2,4,5](CH_3)_4$, F. 205°.

Nitropentamethylbenzol, F. 154° (B. **42**, 4162).

[2,4,6]-**Trinitro-ψ-butyltoluol** $(NO_2)_3[2,4,6]C_6H[1]CH_3[3]C(CH_3)_3$, F. 96° bis 97°, riecht intensiv nach Moschus und wird als künstlicher Moschus in den Handel gebracht (B. **24**, 2832).

Nitrohalogenderivate der Alkylbenzole. Es sind eine grosse Zahl derartiger Verbindungen dargestellt worden.

2-**Chlor**-5-**nitrotoluol**, F. 44° und 4-**Chlor**-2-**nitrotoluol**, F. 38°, entstehen durch Nitriren von o- resp. p-Chlortoluol (B. **19**, 2438; **20**, 199). 3-**Chlor**-4-**nitrotoluol**, F. 55°, aus Nitro-m-toluidin. Weitere Halogennitrotoluole s. B. **37**, 1018.

2,4,6-**Trinitro**-5-**chlortoluol**, F. 148°, bildet sich neben der 2,4-Dinitroverbindung beim Nitriren von m-Chlortoluol. Es ist ein Homologes des Pikrylchlorids (S. 74). Wie in diesem ist das Halogen ausserordentlich reactionsfähig und gegen zahlreiche Gruppen austauschbar (C. 1904 II, 33).

Nitrobromdurol, F. 178°, durch Nitriren von Bromdurol mit Salpeter-Schwefelsäure in Chloroformlösung. Sehr eigentümlich verläuft die Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Bromdurol, die unter Wanderung des Bromatoms und Oxydation zum Dinitrodurylsäurebromid führt (B. **42**, 4157):

$$H\frac{CH_3\ \ CH_3}{CH_3\ \ CH_3}Br \longrightarrow NO_2\frac{CH_3\ COBr}{CH_3\ \ CH_3}NO_2.$$

Substitutionsregelmässigkeiten.

Bildung der Diderivate. Beim Chloriren und Bromiren von Benzol und Toluol, beim Nitriren von Monohalogenbenzolen und von Toluol werden fast nur p- und o-Diderivate gebildet, während beim Nitriren von Benzol hauptsächlich m-Dinitrobenzol entsteht. Wie Toluol verhalten sich Phenol, Anilin u. a. m.: es entstehen zunächst p- und o-Diderivate. Hauptsächlich m-Verbindungen liefern dagegen Benzolsulfosäure $C_6H_5SO_3H$, Benzoësäure $C_6H_5CO_2H$, Benzaldehyd C_6H_5CHO, Benzonitril C_6H_5CN, Acetophenon $C_6H_5CO.CH_3$ und einige andere Verbindungen mit sog. negativen Seitengruppen. Die in den Monoderivaten vorhandenen Substituenten üben also einen bestimmenden Einfluss aus auf den Ort, an dem die weitere Substitution stattfindet. Dabei ist es nicht gleichgültig, in welcher Reihenfolge man die Substituenten einführt. Aus Chlorbenzol entsteht beim Nitriren hauptsächlich p-Nitrochlorbenzol, während beim Chloriren von Nitrobenzol hauptsächlich m-Nitrochlorbenzol erhalten wird.

Ueber die Abhängigkeit der Substitutionsvorgänge von der Atom- und Radicalgrösse der Substituenten s. B. **23**, 130.

Regel von Crum Brown und J. Gibson: Wenn die Wasserstoffverbindung des Atoms oder Radicals, welches im Monoderivat in den Benzolkern getreten ist, nicht direct, d. h. in einer Operation, zu der entsprechenden Hydroxylverbindung oxydirt werden kann, so entstehen bei weiterer Substitution o- und p-Derivate, im anderen Fall m-Derivate (B. **25**, R. 672).

Eine Erklärung für die Substitutionsregelmässigkeiten versucht die folgende Regel zu geben: Der zweite Substituent tritt in die o- oder p-Stellung, wenn der erste mit viel Valenz-Energie am Benzolkohlenstoffatom haftet, weil dann in o- und p-Stellung zu diesem C-Atom mehr Energieüberschuss vorhanden ist; bei lockerer Bindung des ersten Substituenten wird dagegen in m-Stellung mehr Energieüberschuss vorhanden sein, und die Substitution dort stattfinden (J. pr. Ch. [2] **66**, 321; vgl. C. 1906 I, 458).

Bildung der Triderivate. Bei dem weiteren Substituiren: Chloriren, Nitriren der Ortho- und Para-diderivate treten die substituirenden Gruppen in die Para- resp. Orthostellung, so dass aus den Diderivaten [1,2] und [1,4] dieselben Triderivate [1,2,4] gebildet werden (A. **192**, 219). Aus den Meta-diderivaten [1,3] werden [1,3,4]- und [1,2,3]-Triderivate erhalten. Sind beide Substituenten Gruppen von stark saurem Character, wie in m-Dinitrobenzol, so entstehen [1,3,5]-Derivate.

Bildung der Tetraderivate. Wird ein unsymm. Triderivat [1,2,4] weiter substituirt, so werden gewöhnlich unsymm. Tetraderivate [1,2,4,6] gebildet. Aus Anilin $C_6H_5.NH_2$, Phenol $C_6H_5.OH$ etc. entstehen Trichlor- und Trinitroderivate, wie $C_6H_2Cl_3.NH_2$ und $C_6H_2(NO_2)_3.NH_2$ [1,2,4,6]: —NH_2 oder —OH in [1], in denen die eingetretenen Gruppen sich zueinander in der Metastellung [2,4,6] = [1,3,5] befinden. Eliminirt man in ihnen die Gruppen OH und NH_2, so erhält man symm. Triderivate $C_6H_3X_3$ [1,3,5].

2. Nitrosoderivate des Benzols und der Alkylbenzole.

Mononitrosoderivate der Benzolkohlenwasserstoffe können nicht direct aus den Benzolen durch Substitution gewonnen werden. Sie entstehen 1. Durch Oxydation der entsprechenden β-Hydroxylaminderivate (S. 79) mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure, Eisenchlorid oder Luftsauerstoff:

$$C_6H_5NHOH + O = C_6H_5NO + H_2O.$$

2. Aus Anilinen durch Oxydation mit Sulfomonopersäure (B. **32**, 1675).
3. Bei der electrolytischen Reduction von Nitrobenzol ohne Diaphragma unter Verwendung neutraler Electrolyte z. B. Lösungen von Natrium-, Magnesium- oder Aluminiumsulfat. Die Bildung des Nitrosobenzols scheint hierbei zum Theil eine secundäre zu sein, indem primär an der Kathode entstandenes β-Phenylhydroxylamin an der Anode zu Nitrosobenzol oxydirt wird (C. 1908 I, 911). Die Nitrosoverbindungen bilden farblose Krystalle von grosser Flüchtigkeit, im geschmolzenen oder gelösten Zustande sind sie grün gefärbt. Dieser Farbenumschlag rührt wahrscheinlich daher, dass die im festen Zustande dimeren Molecüle beim Schmelzen oder Lösen in einfache Molecüle dissociirt werden (B. **34**, 3877). Durch Oxydation geben die Nitrosobenzole Nitro-, durch Reduction Amidokörper. Mit aromatischen Aminen condensiren sie sich unter Wasseraustritt zu Azokörpern, mit β-Phenylhydroxylaminen zu Azoxykörpern, mit Hydroxylamin zu sog. Isodiazobenzolen, mit Phenylhydrazinen zu Diazooxyamidoverbindungen, mit den Salzen der Nitrohydroxylaminsäure (vgl. Bd. I) oder der Benzolsulfhydroxamsäure bilden sie β-Phenyl-nitrosohydroxylamine (Bamberger, B. **28**, 245, 1218; **29**, 102; **32**, 3554; C. 1904 I, 24):

$$C_6H_5NO + NH_2.C_6H_5 = C_6H_5N:N.C_6H_5 + H_2O.$$
$$C_6H_5NO + NH(OH).C_6H_5 = C_6H_5N\underset{\diagdown O \diagup}{\text{——}}NC_6H_5 + H_2O.$$
$$C_6H_5NO + NH_2.OH = C_6H_5N:N.OH + H_2O.$$
$$C_6H_5NO + NH_2.NHC_6H_5 = C_6H_5N(OH)N:NC_6H_5(+2H).$$
$$C_6H_5NO + HON:NO_2Na = C_6H_5N(OH)NO.$$

Mit Substanzen, welche CH_2-Gruppen enthalten, die infolge der Nachbarschaft acidificirender Radicale reactiv geworden sind, liefern die Nitrosobenzole unter Wasseraustritt Ketonanile z. B.:

$$C_6H_5NO + CH_2\langle{}^{CN}_{C_6H_5} = C_6H_5N{:}C\langle{}^{CN}_{C_6H_5} + H_2O$$

(B. **34**, 494). Durch conc. Schwefelsäure werden Nitrosobenzole aldolartig polymerisirt zu p-Nitrosodiphenylhydroxylaminen $NO.C_6H_4N(OH)C_6H_5$ (B. **31**, 1513; **32**, 219; und S. 80). Das Nitrosobenzol gleicht in diesen Reactionen ganz ausserordentlich den Aldehyden, speciell dem Benzaldehyd C_6H_5CHO (s. d.), von dem es sich durch Ersatz der CH-Gruppe durch ein Stickstoffatom unterscheidet. Mit Diazomethan (Bd. I) vereinigen sich die Nitrosobenzole zu Additionsproducten, die unter N-Abspaltung in N-Phenylaether des Glyoxims (S. 109) übergehen (B. **30**, 2791).

Nitrosobenzol C_6H_5NO, F. 68°, ist in Lösung zuerst durch Einwirkung von Nitrosylbromid auf Quecksilberdiphenyl erhalten worden (v. Baeyer 1874; vgl. Einwirkung von NO auf Quecksilberdiphenyl B. **30**, 506; **31**, 1528; und von NOCl auf Phenylmagnesiumbromid C. 1909 II, 694); es wird dargestellt durch Oxydation von β-Phenylhydroxylamin oder Anilin oder durch electrolytische Reduction von Nitrobenzol und entsteht in geringer Menge neben anderen Producten durch Oxydation von Diazobenzolchlorid, ferner aus Diazobenzolperbromid mit Alkalien und durch Destillation von Azoxybenzol (B. **27**, 1182, 1273). Durch Belichtung wird Nitrosobenzol in Benzollösung völlig zersetzt: es bilden sich neben Harzen hauptsächlich Azoxybenzol, Nitrobenzol, Anilin, o-Oxyazobenzol (B. **35**, 1606).

o-, m-, p-**Nitrosotoluol** $CH_3.C_6H_4.NO$, F. 72°, 53°, 48°. 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6 und 3,4-**Nitrosoxylol** $(CH_3)_2C_6H_3NO$ schmelzen bei 91°, 41°, 101°, 141° u. Z., und 45°. **Nitrosomesitylen** $(CH_3)_3[2,4,6]C_6H_2NO$, F. 122°, wird am besten aus Amidomesitylen (Mesidin) mit Sulfomonopersäure erhalten (A. **316**, 257 ff.). p-**Chlor-** und p-**Bromnitrosobenzol**, F. 87° und 92°.

o-, m- und p-**Nitronitrosobenzol**, F. 126°, 90°, 119°, entstehen durch Oxydation der drei Nitraniline mit Sulfomonopersäure (B. **36**, 3803; **38**, 4011). o- und p-Nitronitrosobenzol werden ferner durch Reduction von o- und p-Dinitrobenzol mit Hydroxylamin oder Zinnoxydul in stark alkalischer, methylalkoholischer Lösung gewonnen. Hierbei entstehen zunächst stark gefärbte Alkalisalze einer Dinitronsäure von chinonartiger Structur: $C_6H_4\langle{}^{NOOK}_{NOOK}$, aus denen beim Ansäuern unter Wasserabspaltung die Nitronitrosobenzole hervorgehen. Analog entsteht o-**Nitronitroso-p-xylol**, F. 130,5°, aus o-Dinitro-p-xylol. m-Dinitrobenzol wird unter gleichen Bedingungen nicht reducirt, sondern erleidet Substitution unter Bildung von Dinitroamidoverbindungen (B. **39**, 2526, 2533). **Trinitronitrosobenzol** $(NO_2)_3[2,4,6]C_6H_2NO$, F. 198° (B. **34**, 59).

2-**Nitro-6-nitrosotoluol**, F. 117°, 2-**Nitro-4-nitrosotoluol**, F. 87° (B. **40**, 3331).

p-Dinitrosoderivate entstehen durch Oxydation der p-Chinondioxime in alkalischer Lösung mit Ferridcyankalium, z. B.:

p-**Dinitrosotoluol** $CH_3[1]C_6H_3[2,5](NO)_2$, F. 133°, aus Toluchinondioxim $CH_3C_6H_3(NOH)_2$, gelbe, erstickend chinonartig riechende Nadeln, die durch rauchende Salpetersäure in p-Dinitrotoluol, durch salzsaures Hydroxylamin in Toluchinondioxim umgewandelt werden (B. **21**, 734, 3319).

o-Dinitrosoderivate werden aus o-Nitrodiazoimiden (s. d.) durch Erwärmen unter N-Abspaltung gewonnen.

o-**Dinitrosobenzol** $C_6H_4[1,2](NO)_2$, F. 72°, aus o-Nitrodiazobenzolimid bei 90°, liefert bei der Reduction zunächst o-Chinondioxim (A. **307**, 28).

m-Dinitrosobenzol $C_6H_4[1,3](NO)_2$, F. 146,5°, entsteht neben m-Nitronitrosobenzol bei der Reduction von m-Dinitrobenzol mit Zinkstaub und Eisessig in alkoholischer Lösung (B. **38**, 1899).

1,2,3,4-**Tetranitrosobenzol** $C_6H_2(NO)_4$, F. 93°, aus Dichinoyltetroxim durch Oxydation mit Natriumhypochlorit (B. **32**, 505).

Dinitrodinitrosobenzol $C_6H_2(NO_2)_2(NO)_2$, F. 133°, goldglänzende Blättchen, entsteht aus Pikrylchlorid (S. 74) mit Hydroxylamin in essigsaurer Lösung; es giebt durch Oxydation as-Tetranitrobenzol (B. **34**, 55).

3. β-Alphyl- oder Arylhydroxylamine[1].

Diese sehr reactionsfähigen Substanzen werden als Zwischenproducte bei der Reduction von Nitro- und Nitrosobenzolen erhalten. Sie sind sehr empfindlich gegen Alkalien und Säuren, man stellt sie daher mittelst neutraler Reductionsmittel, so durch Einwirkung von Zinkstaub und Salmiaklösung auf Nitrobenzole oder von Aluminiumamalgam und Wasser auf die aetherischen Lösungen der Nitrobenzole dar (B. **29**, 494, 863, 2307).

Besonders glatt verläuft die electrolytische Reduction der Nitroverbindungen in essigsaurer Lösung unter Zusatz von Natriumacetat (B. **38**, 3076). Auch mit alkoholischem Schwefelammonium gelingt es leicht, β-Arylhydroxylamine zu erhalten. Aus Polynitroverbindungen entstehen hierbei durch partielle Reduction Nitroarylhydroxylamine (B. **41**, 1936). Anilin wird durch Monosulfopersäure zu β-Phenylhydroxylamin oxydirt (B. **32**, 1675).

Die Arylhydroxylamine reduciren ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung. Sie absorbiren in wässeriger Lösung energisch den Luftsauerstoff, besonders bei Gegenwart von Alkali. Dabei tritt Wasserstoffsuperoxyd auf, die Hydroxylamine werden zunächst zu Nitrosobenzolen (S. 77) oxydirt, die jedoch meist mit dem noch unangegriffenen Arylhydroxylamin zu Azoxybenzolen zusammentreten:

$$C_6H_5NO + C_6H_5NHOH = C_6H_5N\underset{O}{\diagdown\!\!\diagup}NC_6H_5 + H_2O;$$

durch ortho- und para-ständige Methylgruppen wird diese Reaction indessen verlangsamt, sodass sie beim Mesitylhydroxylamin ganz ausbleibt (A. **316**, 257).

Mit Diazobenzollösungen liefern die Arylhydroxylamine Diazooxyamidoverbindungen z. B. $C_6H_5N(OH)N_2C_6H_5$; auch diese Reaction wird durch o- und p-ständige Methyle behindert.

Durch Schwefelsäure werden Phenylhydroxylamin und Hydroxylamine mit freier Parastellung in p-Amidophenole umgelagert:

$$C_6H_5NHOH \longrightarrow HO[4]C_6H_4[1]NH_2.$$

Ist die Parastellung durch eine Methylgruppe ersetzt, so tritt trotzdem Umlagerung ein, es entstehen aber unter NH_3-Abspaltung zunächst sog. »Chinole«, die den Chinonen (s. d.) nahestehen und durch weitere Atomverschiebung leicht in methylirte Hydrochinone übergehen z. B.:

$$CH_3\frac{H\ \ H}{H\ \ H}NHOH \longrightarrow {}^{HO}_{CH_3}\!\!>\frac{H\ \ H}{H\ \ H}:O \longrightarrow HO\frac{H\ \ \ H}{CH_3\ H}OH.$$

Concentrirtere Schwefelsäure wandelt das Phenylhydroxylamin in p-Amidophenol-o-sulfosäure um. Conc. Salzsäure führt das m-Tolylhydroxyl-

[1]) Alphyl abgekürzt statt Alkylphenyl $C_nH_{2n+1}C_6H_4$ (Bamberger); neuerdings wird für diese Reste die Bezeichnung »Arryl« oder »Aryl« = aromatisches Radical vorgeschlagen (Vorländer; J. pr. Ch. [2] **59**, 247).

amin in Chlortoluidine über (B. **33**, 3600; **34**, 61; **35**, 3697). Vgl. übrigens die ähnlichen Umlagerungen der arom. Nitramine, Nitrosamine, Chloramine in p-Nitro-, Nitroso-, Chloraniline.

Mit Aldehyden, z. B. Benzaldehyd, liefern die Arylhydroxylamine unter Wasseraustritt n-Arylaether von Aldoximen z. B. $C_6H_5N\underset{O}{\diagdown\!\!\diagup}CHC_6H_5$ (C. 1905 II, 764). Dagegen giebt Formaldehyd Methylendiarylhydroxylamine z. B. $CH_2[N(OH)C_6H_5]_2$, Methylendiphenylhydroxylamin wandelt sich leicht in den n-Phenylaether des Glyoxims (S. 109) um, durch wasserfreies SO_4Cu aber geht es in Diphenyloxyformamidin $CH\langle{}^{N(OH)C_6H_5}_{NC_6H_5}$ über (S. 98).

Durch Säurechloride etc. werden die Arylhydroxylamine am Stickstoff acidylirt z. B. N-Formylphenylhydroxylamin $C_6H_5N(CHO)OH$ F. 71°, N-Acetylphenylhydroxylamin $C_6H_5N(COCH_3)OH$, F. 67°, N-Benzolsulfonphenylhydroxylamin $C_6H_5N(SO_2C_6H_5)OH$ (B. **34**, 243; **35**, 1883).

β-**Phenylhydroxylamin** C_6H_5NHOH, F. 81°, Chlorhydrat, weisse Krystallflocken, aus Aether gefällt; auch mit Metallen bildet es Salze: C_6H_5NHONa aus Phenylhydroxylamin mit Natrium in Aether.

Zu den oben angeführten Umsetzungen des β-Phenylhydroxylamins sei noch die Bildung von Nitrosophenylhydroxylamin (s. u.) mit N_2O_3 und die Bildung von Phenylsulfaminsäure $C_6H_5NHSO_3H$ mit SO_2 (in aetherischer Lösung) angeführt; in wässeriger Lösung giebt Phenylhydroxylamin mit SO_2 o-Anilinsulfosäure (vgl. B. **34**, 246). Ueber die Einwirkung von Bromcyan auf β-Phenylhydroxylamin s. B. **37**, 1536.

o-, m-, p-**Tolylhydroxylamin** $CH_3C_6H_4NHOH$, F. 44°, 68°, 94°, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6 und 3,4-**Xylylhydroxylamin** $(CH_3)_2C_6H_3.NHOH$, F. 74°, 64°, 91°, 98° und 101°; **Mesitylhydroxylamin** $(CH_3)_3[2,4,6]C_6H_2NHOH$, F. 116°.

β-**Chlorphenylhydroxylamin** ClC_6H_4NHOH, F. 88°. m-**Nitrophenylhydroxylamin** $NO_2C_6H_4NHOH$, F. 119°, durch electrolytische Reduction von m-Dinitrobenzol (B. **38**, 3078). 3,5-**Dinitrophenylhydroxylamin** $(NO_2)_2C_6H_3NHOH$, F. 135—137°, entsteht aus sym. Trinitrobenzol durch Reduction mit H_2S (C. 1905 II, 1330). 2,4,6-**Trinitrophenylhydroxylamin** $(NO_2)_3C_6H_2NHOH$, F. 174°, aus Pikrylchlorid mit Hydroxylaminchlorhydrat; es geht beim Erwärmen mit Natronlauge in eine mit Pikrinsäure isomere **Isopikrinsäure** über (B. **34**, 57).

Das **Diphenylhydroxylamin** $(C_6H_5)_2NOH$ ist bisher nicht isolirt worden. Es bildet jedoch wahrscheinlich das erste Product bei der Spaltung des Tetraphenylhydrazins (s. d.) mit conc. Säuren (B. **41**, 3482).

o, p-**Dinitrodiphenylhydroxylamin** $(NO_2)_2[2,4]C_6H_3N(OH)C_6H_5$, F. 114° unter Zersetzung, orangefarbene Nadeln, entsteht aus 1,2,4-Bromnitrobenzol und β-Phenylhydroxylamin. Es bildet sich ferner beim Behandeln von Tetranitrotetraphenylhydrazin mit conc. Schwefelsäure. Mit Alkalien bildet es braunrot gefärbte Salze, die vielleicht dem chinoiden Typus:

$$\begin{matrix} O \diagdown \\ C_6H_5 \diagup \end{matrix} N = \frac{NO_2 \;\; H}{H \;\;\; H} = NOOK$$

angehören. In conc. SO_4H_2 löst es sich unverändert mit intensiv violetter Farbe (B. **39**, 3038).

p-**Nitrosodiphenylhydroxylamin** $NOC_6H_4N(OH)C_6H_5$, bronceglänzende Blättchen, die bei 147—152° unter lebhafter Zersetzung schmelzen, entsteht durch Einwirkung concentrirter SO_4H_2 auf Nitrosobenzol (S. 78). Die tiefrot gefärbten Salze, sowie der aus ihnen erhaltene **Methylester**, F. 138°, leiten sich wahrscheinlich von der chinoiden Form $HON{:}C_6H_4{:}NOC_6H_5$ ab. Durch

Kochen mit verdünnter SO_4H_2 oder NaOH wird es rückwärts in Nitrosobenzol gespalten (B. **39**, 3036).

4. β-Alphyl-nitrosohydroxylamine.

β-Phenylnitrosohydroxylamin $C_6H_5N(OH).NO$ oder $C_6H_5NO(:NOH)$, F. 59°, entsteht 1. Aus der eiskalten salzsauren β-Phenylhydroxylaminlösung mit Natriumnitritlösung. 2. Durch Einwirkung von Hydroxylamin und Natriumalkoholat auf Nitrobenzol (C. 1899 II, 371). 3. Aus Nitrosoacetanilid (S. 120), sowie, neben der isomeren Diazobenzolsäure (S. 120), aus n-Diazobenzolkalium durch Oxydation mit alkalischer Wasserstoffsuperoxydlösung (B. **42**, 3568, 3582). 4. Durch Einleiten von Stickoxyd in eine aetherische Lösung von Phenylmagnesiumbromid (A. **329**, 190). 5. Durch Umsetzung von Nitrosobenzol mit den Natriumsalzen der Nitrohydroxylaminsäure $HON:NO_2H$ (Bd. I) oder der Benzolsulfhydroxamsäure (C. 1904 I, 24). Ammoniumsalz, F. 164°. Characteristisch ist das schwerlösliche Eisensalz. Das β-Phenylnitrosohydroxylamin ist ein sehr unbeständiger Körper, der unter Selbstzersetzung in Nitrosobenzol, Diazobenzolnitrat und andere Substanzen, besonders p_2-Dinitrodiphenylamin $NH(C_6H_4NO_2)_2$ übergeht; durch Methyliren seiner Salze mit Jodmethyl oder des freien Körpers mit Diazomethan entsteht ein Methylaether, F. 38°, der sich ebenso, wie die Salze des Phenylnitrosohydroxylamins wahrscheinlich von der tautomeren Form $C_6H_5NO(:NOH)$ (s. o.) ableitet, da er durch Reduction mit Aluminiumamalgam in den Diazobenzolmethylester $C_6H_5N:NOCH_3$ (S. 127) übergeht (B. **31**, 574). **p-Chlor-** u. **p-Brom-β-phenylnitrosohydroxylamin**, F. 74,5° und 87°.

5. Amidoderivate oder Aniline.

Die aromatischen Amidoverbindungen leiten sich durch Ersatz von Wasserstoff durch Amidogruppen von dem Benzol und den Alkylbenzolen ab:

$C_6H_5.NH_2$	$C_6H_4(NH_2)_2$	$C_6H_3(NH_2)_3$
Anilin, Amidobenzol	Diamidobenzol	Triamidobenzol.

Andererseits kann man dieselben als Derivate des Ammoniaks auffassen, woraus sich die Existenz primärer, secundärer und tertiärer Amine der Benzolreihe ergiebt (S. 89):

$C_6H_5.NH_2$	$(C_6H_5)_2NH$	$(C_6H_5)_3N$
Phenylamin	Diphenylamin	Triphenylamin
$C_6H_5NHCH_3$	$C_6H_5N(CH_3)_2$	
Phenylmethylamin	Phenyldimethylamin.	

Wird dagegen Wasserstoff in den Seitenketten der Homologen des Benzols durch die Amidogruppe ersetzt, so entstehen die wahren Analoga der Amine der Fettreihe, wie $C_6H_5.CH_2.NH_2$ Benzylamin, welche im Anschluss an die entsprechenden Alkohole betrachtet werden.

A. Primäre Phenylamine.

Bildungsweisen der primären Phenylamine, deren Amidogruppen mit dem Benzolkern verbunden sind:

I. Reductionsreactionen:

1. Diese Amidoderivate werden fast ausschliesslich durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindungen dargestellt:

$$C_6H_5NO_2 + 6H = C_6H_5NH_2 + 2H_2O.$$

Als Zwischenproducte der Reduction werden unter geeigneten Bedingungen die β-Phenylhydroxylamine und Nitrosobenzole erhalten (S. 71).

Die wichtigsten Reductionsmethoden sind folgende:

a) Einwirkung von Schwefelammonium in alkoholischer Lösung (Zinin 1842):

$$C_6H_5.NO_2 + 3H_2S = C_6H_5.NH_2 + 2H_2O + 3S.$$

Bei den Polynitroverbindungen wird leicht nur eine Nitrogruppe in dieser Weise reducirt, es entstehen Nitroamidoverbindungen.

In den Chlornitrobenzolen wird durch Schwefelammonium nur dann die Nitrogruppe reducirt, wenn dieselbe nicht neben Chlor oder eine andere Nitrogruppe gelagert ist; im anderen Falle wird Chlor oder die Nitrogruppe durch Schwefel oder SH ersetzt (B. **11**, 1156, 2056). Ueberhaupt sind Nitrogruppen in Ortho-Stellung zu anderen Substituenten häufig durch Schwefelammon nicht reducirbar, die Reduction lässt sich dann meist mit Zinnchlorür bewirken (B. **35**, 2073; C. 1905 II, 1330, vgl. jedoch C. 1902 I, 115). Ueber die Reduction von Nitroverbindungen mit fixen Schwefelalkalien siehe C. 1903 I, 746; 1907 I, 404.

b) Einwirkung von Zink und Salzsäure auf die alkoholische Lösung der Nitrokörper (A. W. Hofmann); Einwirkung von Eisenfeile und Essigsäure oder Salzsäure (Béchamp 1852). Letztere Methode: Eisen und Salzsäure, wird namentlich in der Technik zur Darstellung von Anilin, o- und p-Toluidin angewandt. Die Erklärung des Verlaufes dieser Reaction vgl. bei Anilin (S. 86).

c) Einwirkung von Zinn und Salzsäure (Roussin) oder Essigsäure (B. **15**, 2105); oder einer Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure:

$$C_6H_5NO_2 + 3Sn + 6HCl = C_6H_5NH_2 + 3SnCl_2 + 2H_2O.$$
$$C_6H_5NO_2 + 3SnCl_2 + 6HCl = C_6H_5NH_2 + 3SnCl_4 + 2H_2O.$$

Die letztere Reaction kann zur quantitativen Bestimmung der Nitrogruppen dienen. Versetzt man die alkoholische Lösung einer Polynitroverbindung mit einer alkoholischen salzsauren Lösung der berechneten Menge $SnCl_2$, so hat man es in der Hand, eine schrittweise Reduction herbeizuführen. Bei o-p-, [2,4]-Dinitrotoluol wird auf diese Weise die [4]-NO_2-Gruppe reducirt, während mit alkoholischem Schwefelammonium die [2]-NO_2-Gruppe der Reduction unterliegt (B. **19**, 2161; vgl. B. **35**, 2073). Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure wirkt ein Zusatz von Graphit reactionsfördernd (J. pr. Ch. [2] **65**, 579). Ueber die Geschwindigkeit der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure s. Z. physik. Ch. **56**, 1.

d) Durch electrolytische Reduction in mineralsaurer Lösung werden die Nitroverbindungen zu den Amidoverbindungen reducirt. In stark schwefelsaurer Lösung erhält man als Hauptproduct das p-Amidophenol, das durch Umlagerung aus dem zunächst gebildeten β-Phenylhydroxylamin entstanden ist (S. 79). Zusammenfassende Literatur s. A. **355**, 175.

In manchen Fällen sind noch folgende Reductionsmittel mit Vortheil verwendet worden:

e) Titantrichlorid und Salzsäure, vor allem zur quantitativen Bestimmung der Nitrogruppen (B. **36**. 1554).

f) arsenigsaures Natrium (J. pr. Ch. [2] **50**, 563).

g) Zinkstaub in alkoholischer oder ammoniakalischer Lösung.

h) Zur Reduction wasser- oder alkalilöslicher Nitrokörper dient Ferrosulfat mit Barytwasser (B. **24**, 3193) oder Ammoniak (B. **15**, 2294).

i) Molecularer Wasserstoff reducirt Nitrokörper glatt zu Anilinen, wenn man erstere bei höherer Temperatur (200—400°) über fein vertheilte Metalle, wie Kupfer, Nickel u. a. leitet (C. 1901 II, 681; vgl. a. 465), oder bei Gegenwart colloidaler Metalle, vor allem Palladium und Platin bei gewöhnlicher Temperatur in alkoholischer oder aetherischer Lösung mit Wasserstoff behandelt (B. **40**, 2209).

2. Durch Reduction von Nitrosoverbindungen, s. Nitrosobenzol (S. 78) und Nitrosodimethylanilin (S. 115); s. a. Chinonoxime.

3. Durch Reduction von Hydrazoverbindungen und Hydrazinen (s. d.).

II. Austauschreactionen:

4. Durch Ersatz eines Halogenatoms oder einer Nitrogruppe, einer Hydroxyl- oder Alkoxylgruppe durch die Amidogruppe. Die Halogenbenzole liefern für sich mit Ammoniak erhitzt nur Spuren von Amidoverbindungen. Dagegen vollzieht sich die Umsetzung sehr glatt bei Gegenwart geringer Mengen von Kupfersalzen (C. 1909 I, 475). Die Reaction verläuft um so leichter und ohne Anwendung eines Katalysators, je mehr Nitrogruppen ausserdem eingeführt sind. [1,2]-Chlor-, Bromnitrobenzol, [1,2]-Dinitrobenzol, [1,2]-Nitrophenol und seine Alkylaether, [1,4]-Chlor- und Bromnitrobenzol, [1,4]-Nitrophenol und seine Alkylaether geben mit Ammoniak erhitzt Nitroamidoverbindungen. Die [1,3]- oder Metaverbindungen reagiren nicht (vgl. S. 71; B. **21**, 1541; A. **174**, 276).

Phenole können unmittelbar in primäre (und secundäre) Amine durch Erhitzen mit Chlorzinkammoniak $ZnCl_2.NH_3$ auf 300—350° (B. **16**, 2812; **17**, 2635; **19**, 2916; **20**, 1254) umgewandelt werden. Leichter als die Phenole reagiren die Naphtole:

$$\underset{\text{Naphtol}}{C_{10}H_7.OH} + NH_3 \xrightarrow{ZnCl_2} \underset{\text{Naphtylamin.}}{C_{10}H_7NH_2} + H_2O$$

5. Durch Erhitzen der Halogenderivate und der sulfonsauren Alkalien mit Natriumamid $NaNH_2$ (B. **39**, 3006).

6. Ein Ersatz der Carboxylgruppe aromatischer Carbonsäuren durch die Amingruppe lässt sich unter Vermittelung a) der Amide, b) der Azide dieser Säuren nach den Methoden von Hofmann und von Curtius in derselben Weise bewirken wie bei den Carbonsäuren der Fettreihe (s. Bd. I). Hieran reiht sich als ähnliche Reaction c) die Beckmann'sche Umlagerung der Oxime aromatischer Ketone in acidylirte aromatische Amine (vgl. Bd. I), aus denen durch Verseifung die Amine gewonnen werden:

$$C_6H_5C(NOH)CH_3 \longrightarrow C_6H_5NH.COCH_3 \longrightarrow C_6H_5NH_2.$$

7. Eine directe Einführung der Amidogruppe in Benzolkohlenwasserstoffe gelingt, wenn man letztere mit Hydroxylaminchlorhydrat und Aluminium- oder Eisenchlorid erwärmt (B. **34**, 1778):

$$C_6H_6 + NH_2OH \xrightarrow{Al_2Cl_6} C_6H_5NH_2 + H_2O$$

Die Ausbeute an Anilinen ist hierbei aber nur gering.

III. Abspaltungsreactionen:

8. Durch Erhitzen von Amidocarbonsäuren:

$$\underset{\text{Diamidobenzoësäuren}}{(NH_2)_2C_6H_3CO_2H} = CO_2 + \underset{\text{Phenylendiamine.}}{C_6H_4(NH_2)_2}$$

9. Durch Erhitzen von secundären und tertiären Aminen mit Salzsäure und aus den quartären Ammoniumsalzen durch rasches Erhitzen für sich:

$$C_6H_5.NHCH_3 + HCl = C_6H_5.NH_2 + CH_3Cl$$
$$C_6H_5.NHC_2H_5.HBr = C_6H_5.NH_2 + C_2H_5Br.$$

6*

IV. Kernsynthesen:

10. Erhitzt man Anilin mit Chlormethyl, so entsteht zunächst salzsaures Monomethylanilin, das sich bei höherer Temperatur wieder in Chlormethyl und Anilin (s. o.) spaltet, bei noch höherer Temperatur (340°) wird durch Chlormethyl Kernwasserstoff im Anilin durch Methyl ersetzt, es entsteht Toluidinchlorhydrat; aus Phenyltrimethylammoniumjodid entsteht Mesidinjodhydrat:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!>NH.HCl \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_4NH_2HCl \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \qquad C_6H_5N\begin{matrix} CH_3 \\ -CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!\underset{J}{|} - \rightarrow C_6H_2(CH_3)_3.NH_2HJ$$

Phenylmethylamin-chlorhydrat — Toluidin-chlorhydrat — Phenyltrimethyl-ammoniumjodid — Mesidinjodhydrat.

Auf diesem Wege kann man secundäre und tertiäre aromatische Basen in isomere primäre verwandeln. Statt der halogenwasserstoffsauren Salze der secundären und tertiären Basen kann man auch Salze primärer Basen mit geeigneten Alkoholen auf 300° erhitzen (B. **13**, 1729):

$$C_6H_5NH_2HCl + C_4H_9OH = C_4H_9.C_6H_4NH_2.HCl + H_2O$$

Anilinchlorhydrat Isobutylalk. Amido-tertiärbutyl-benzol.

Oder man erhitzt freie Basen mit Paraffinalkoholen und Chlorzink auf 250° (B. **16**, 105).

Derartige Wanderungen von Atomgruppen, die ein Wasserstoffatom des Amidyls in aromatischen Aminen ersetzen, in den Kern sind häufiger zu beobachten; vgl. Phenylhydroxylamin u. a. (S. 79); vgl. auch B. **29**, R. 870.

11. Die Oxime mancher hydroaromatischen Ketone, wie des Methyl- und Dimethylcyclohexenons, Trimethylcyclohexenons oder Isoacetophorons liefern beim Erhitzen mit Salzsäure unter Atomverschiebung primäre Aniline (A. **322**, 379).

Eigenschaften und Umwandlungen der Phenylamine. Die primären Amine sind eigenthümlich und nicht unangenehm riechende, farblose Verbindungen, die sich unter gewöhnlichem Druck unzersetzt destilliren lassen. In Beziehung auf Salzbildung sind sie den Alkylaminen ähnlich (Bd. I), allein sie sind weit schwächere Basen als die primären Alkylamine, sie reagiren nicht alkalisch und sind in Wasser wenig löslich, aber mit Wasserdämpfen flüchtig.

Der basische Character der primären Phenylamine wird durch Eintritt negativer Gruppen noch weiter abgeschwächt; die Salze der disubstituirten Aniline, wie $C_6H_3Cl_2.NH_2$ und $C_6H_3(NO_2)_2.NH_2$, werden schon durch Wasser zerlegt oder sind nicht existenzfähig. Die Verbindungen nähern sich in ihrem chemischen Verhalten den Carbonsäureamiden, wie die ihnen entsprechenden Oxyverbindungen oder Phenole den Character von Säuren haben.

Durch Wasserstoff werden die Amidoverbindungen beim Ueberleiten ihrer Dämpfe über fein vertheiltes Nickel bei 190°, oder durch Erhitzen unter hohem Druck bei Gegenwart von Ni, zu den entsprechenden Hexahydroanilinen (s. d.) reducirt. Diese zeigen als Cykloalkylamine wieder den stark ausgeprägten basischen Character der aliphatischen Amine.

Als Typus primärer Phenylamine wird das Anilin eingehend abgehandelt werden.

Einige allgemeine Reactionen der Amidogruppe sind die folgenden:

1. Alkalimetalle lösen sich beim Erwärmen unter Wasserstoffentwickelung. Aus Anilin entstehen *Anilinkalium* C_6H_5NHK und *Anilindikalium* $C_6H_5NK_2$ (S. 87).

2. Halogenalkyle verbinden sich mit den Anilinen zu secundären, tertiären und schliesslich zu *quartären Ammoniumverbindungen* (Bd. I).

3. Mit je einem Molecül eines Aldehydes verbinden sich unter Wasseraustritt ein oder zwei Molecüle eines primären Amins (B. **25**, 2020). Mit Furfurol geben alle primären Aniline intensiv roth gefärbte Verbindungen.

4. Ausserordentlich wichtig für die Entwickelung der aromatischen Chemie ist das Verhalten der freien primären Aniline und ihrer Salze gegen salpetrige Säure geworden. Hierbei entstehen *Diazoamidoverbindungen* und *Diazoverbindungen*, von denen die letzteren die Zwischenglieder bei der Umwandlung der Nitro- und Amidoverbindungen in die verschiedenartigsten Substitutionsproducte geworden sind.

5. Gegen Thionylchlorid verhalten sich die primären Aniline wie die primären aliphatischen Amine (Bd. I); es entstehen *Thionylaniline.*

6. Sehr leicht lässt sich ein Wasserstoff der Amidogruppe durch Säurereste ersetzen, wodurch die Säureanilide entstehen, die den Säureamiden entsprechen (Bd. I). Besonders häufig werden die meist gut krystallisirenden Acetverbindungen dargestellt (S. 97 u. a.).

7. Wie die primären aliphatischen Amine (Bd. I), so liefern auch die primären Aniline mit Chloroform und Alkalilauge: *Carbylamine.*

8. Mit Schwefelkohlenstoff verbinden sich die primären Aniline unter Schwefelwasserstoffentwickelung zu *Dialphylsulfoharnstoffen*, während die primären aliphatischen Amine *alkyldithiocarbaminsaure* Ammoniumsalze liefern (Bd. I).

9. Bedeutungsvoll für die Entwickelung der Chinolinchemie ist die Synthese des *Chinolins* (s. d.) und anderer, Chinolinkerne enthaltender Basen beim Erhitzen von Anilin und anderen primären aromatischen Basen mit Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol. Auch durch Condensation mit Aldehyden der Fettreihe durch Salzsäure oder Schwefelsäure entstehen Chinolinderivate (s. Chinolinsynthesen).

10. Primäre aromatische Basen liefern mit α-Halogenketoverbindungen erhitzt *Indole* (s. d.), zuweilen neben *Dihydropyrazinderivaten* (s. d.).

Anilin, *Phenylamin,* [*Aminophen*], [*Aminobenzen*] $C_6H_5NH_2$, F. —8°, Kp. 184°, D_0 1,0361, ist ein schwach aromatisch riechendes Oel, das sich in 31 Theilen Wasser von 12,5° löst (B. **10**, 709).

Geschichte. Das Anilin wurde 1826 durch Destillation des Indigo von Unverdorben entdeckt und *Krystallin* genannt, der Krystallisationsfähigkeit seiner Salze halber. 1834 fand es Runge im Steinkohlentheeröl und gab ihm wegen der Blaufärbung mit Chlorkalklösung den Namen *Kyanol.* 1841 stellte Fritzsche durch Destillation von Indigo mit Kalilauge eine Base dar, die er Anilin nannte von dem Namen *Indigofera anil* der Indigopflanze. In demselben Jahre 1841 bereitete Zinin das »Benzidam« durch Reduction von Nitrobenzol mit Schwefelammonium. Die Identität der vier Basen bewies A. W. Hofmann 1843 (A. **47**, 37).

Technisch wird das Anilin in grossem Maassstab erhalten durch Reduction von Nitrobenzol mit Eisen und etwa $^1/_{40}$ der nach der Gleichung:

$$C_6H_5NO_2 + 2Fe + 6HCl = C_6H_5NH_2 + Fe_2Cl_6 + 2H_2O$$

nöthigen Menge Salzsäure.

Wahrscheinlich bildet sich zunächst nur $FeCl_2$ und es erfolgt bei Gegenwart von Eisenchlorür eine Reduction des Nitrobenzols durch Eisen und Wasser, indem das Eisenchlorür als Ueberträger dient. Das fein vertheilte feuchte Metall ist das unmittelbar reducirend wirkende Agens (B. **27**, 1436, 1815):

$$C_6H_5NO_2 + 3Fe + 6HCl = C_6H_5NH_2 + 3FeCl_2 + 2H_2O$$
$$C_6H_5NO_2 + 2Fe + 4H_2O = C_6H_5NH_2 + Fe_2(OH)_6.$$

Durch welche Mittel man ausserdem das Nitrobenzol zu Anilin reduciren kann, ist oben S. 81, 82 auseinandergesetzt. Auch ist bei den allgemeinen Bildungsweisen (S. 80—84) für primäre Phenylamine das Anilin meist als Beispiel gewählt. Dasselbe ist der Fall gewesen bei den Umwandlungsreactionen der primären Phenylamine: der Einwirkung von Alkalimetallen, Halogenalkylen, Aldehyden, salpetriger Säure, Thionylchlorid, bei der Säureanilidbildung, dem Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Alkalilauge, Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol u. a. m. (vgl. S. 84, 85). Das leicht zugängliche Anilin ist kaum weniger als das Ammoniak selbst in Reactionen eingeführt und wir werden ihm bei zahlreichen aromatischen Verbindungen als Generator begegnen. Trotz seiner schwach basischen Eigenschaften fällt es Zink-, Aluminium- und Eisenoxydsalze und verdrängt beim Erhitzen Ammoniak aus seinen Salzen wegen seiner geringeren Flüchtigkeit.

Anilin ist giftig. Es ist ein Lösungsmittel für viele Körper, z. B. Indigo.

Gegen Oxydationsmittel ist das Anilin sehr empfindlich. Es färbt sich an der Luft allmählich braun und verharzt. Durch Chlorkalklösung wird Anilinlösung purpurviolett gefärbt (B. **27**, 3263). Mit Schwefelsäure und einigen Tropfen Kaliumchromatlösung versetzt, färbt sich Anilin roth, später intensiv blau. Oxydirt man Anilin mit Chlorkalklösung in der Hitze, oder mit MnO_4K in der Kälte, so kann es durch eine Reihe von Zwischenproducten in *Nitrobenzol* zurückverwandelt werden (B. **26**, 496; **31**, 1522). Mit Chromsäure liefert es *Chinon* (s. d.), mit chlorsauren Salzen bei Gegenwart gewisser Metallsalze *Anilinschwarz* (s. d.).

Mit Nitrosobenzol (S. 77) vereinigt sich das Anilin zu Azobenzol, mit Nitrobenzol setzt es sich bei Gegenwart gepulverten Aetzkalis zu *Azobenzol* und *Phenazinoxyd* um (B. **34**, 2442).

Das Anilin dient zur Herstellung zahlreicher farbstofftechnisch oder therapeutisch wichtiger Verbindungen, wie *Anilinschwarz*, *Fuchsin* und vieler anderer, ferner *Antifebrin*, *Antipyrin* u. a. m.

Anilinsalze: Chlorhydrat wird völlig rein und trocken durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine aetherische Anilinlösung erhalten, F. 198°, Kp. 245° (B. **31**, 1698); in der Technik wird es Anilinsalz genannt. In Wasser zerfliesslich. **Platinchloriddoppelsalz**, gelbe Nadeln aus Alkohol. **Zinnchlorür-** und **Zinnchloriddoppelsalz** $SnCl_2.2C_6H_5NH_2.HCl + 2H_2O$ und $SnCl_4.2C_6H_5.NH_2.HCl + 2H_2O$. **Sulfat** $(C_6H_5NH_2)_2SO_4H_2$. **Thiosulfat**

$S_2O_3H_2(C_6H_5NH_2)_2$: nur primäre Aniline bilden normale Thiosulfate, sec. und tert. nicht (C. 1902 I, 303). **Nitrat** bildet rhombische Tafeln. **Oxalat**, rhombische Prismen. Nicht nur das Chlorhydrat, sondern auch freies Anilin bildet mit einigen Salzen Doppelsalze: Es verbindet sich auch additionell mit Trinitrobenzol (S. 73).

Kaliumanilin: C_6H_5NHK und $C_6H_5NK_2$ sind in reinem Zustande nicht bekannt. Die Bildung von Di- und Triphenylamin bei der Einwirkung von Brombenzol auf das Reactionsproduct von Kalium auf Anilin beweist, dass Wasserstoff der Amidgruppe durch Kalium ersetzt wird. Natrium wirkt erst bei 200° auf Anilin. Durch geringe Mengen von Kupfer, Kupferoxyd etc. wird die Bildung des Na-Salzes erleichtert (C. 1909 II, 1512); vgl. übrigens Acetanilid (S. 97) und Monomethylanilin (S. 91).

Magnesiumhaloidverbindungen des Anilins, wie C_6H_5NHMgJ, erhält man in Gestalt krystallinischer Niederschläge durch Einwirkung von Anilin auf eine ätherische Lösung von Alkylmagnesiumhaloïden (C. 1903 I, 1024):

$$C_6H_5NH_2 + CH_3MgJ = C_6H_5NH.MgJ + CH_4.$$

Sie absorbiren lebhaft CO_2 unter Bildung carbaminsaurer Salze (B. **37**, 3978); mit Säureestern liefern sie die entsprechenden Säureanilide (C. 1904 I, 201; 1906 I, 1000).

Amidomethylbenzole. Einige Vertreter dieser Gruppe sind für die Farbstofftechnik von grosser Bedeutung, vor allem o- und p-Toluidin. Die meisten Basen sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, liefern aber sehr leicht, mit Eisessig gekocht, mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid behandelt, Acetverbindungen (S. 97). Diese substituirten Acetamide sind gut krystallisirende Körper von bestimmtem Schmelzpunkt, sehr geeignet zur Kennzeichnung der Basen, aus denen man sie auf so einfache Weise erhält. Dem F. oder Kp. der Base ist daher im Folgenden der F. der Acetverbindungen beigefügt. Man erhält die Amidomethylbenzole durch Reduction entsprechender Nitroverbindungen und durch Erhitzen salzsaurer Salze der am Stickstoff methylirten Basen, wie Dimethylanilin $C_6H_5N(CH_3)_2$, unter Druck bei hoher Temperatur (S. 81).

Toluidine $CH_3.C_6H_4NH_2$. Die drei Toluidine sind isomer mit Benzylamin $C_6H_5CH_2NH_2$, das im Anschluss an den Benzylalkohol abgehandelt wird, und mit Methylanilin $C_6H_5NHCH_3$ (S. 91). Sie werden durch Reduction der drei Nitrotoluole (S. 74) dargestellt. Das m-Toluidin entsteht auch durch Reduction von m-Nitrobenzalchlorid, einem Umwandlungsproduct von m-Nitrobenzaldehyd (B. **15**, 2009; **18**, 3398). Das p-Toluidin wurde 1845 von A. W. Hofmann und Muspratt entdeckt (A. **54**, 1).

o-Toluidin, flüssig . .	Kp. 197°;	*Acet-o-toluid*,	F. 110°,	Kp. 296°
m-Toluidin, » . .	» 199°;	*Acet-m-toluid*,	» 65°,	» 303°
p-Toluidin, F. 45° . .	» 198°;	*Acet-p-toluid*,	» 153°,	» 307°.

p-Toluidin vereinigt sich mit einem Mol. Wasser zu einem Monohydrat $CH_3C_6H_4NH_2.H_2O$, F. 41,5°, das zur Isolirung und Reinigung der Base Verwendung finden kann (C. 1908 I, 2092).

Die **Chlorhydrate** von o-, m- und p-Toluidin schmelzen bei 215°, 228°, 243° und kochen unzersetzt bei 242°, 250°, 257° (B. **31**, 1698).

Trennung von o- und p-Toluidin. Bei der Nitrirung von Toluol bilden sich o- und p-Nitrotoluol, aus denen man durch Reduction die technisch wichtigen Toluidine erhält. Man trennt das o- von dem p-Toluidin,

indem man das Basengemisch mit einer zur völligen Neutralisation unzureichenden Menge Schwefelsäure behandelt und destillirt. Die stärkere p-Base bleibt als Sulfat zurück. Oder man benutzt die grössere Löslichkeit des o-Toluidinoxalates (J. pr. Ch. [2] **14**, 449), sowie des o-Acettoluids (B. **2**, 433) zur Trennung von den entsprechenden p-Verbindungen. Anilin, o- und p-Toluidin lassen sich auch durch das verschiedene Verhalten ihrer Chlorhydrate gegen Mononatriumphosphat trennen (B. **19**, 1718, 2728; vgl. B. **29**, R. 434.)

In der Anilinfarbentechnik unterscheidet man:

Anilinöl für Blau: reines Anilin;

Anilinöl für Roth: moleculare Mengen Anilin, o- und p-Toluidin;

Anilinöl für Safranin: Anilin und o-Toluidin, aus dem Destillate (échappés) der Fuchsinschmelze gewonnen.

Die freien Toluidine werden durch Oxydation leicht in Azoverbindungen (B. **26**, 2772) umgewandelt. Schützt man die Amidogruppe durch Einführung eines Säureradicals, z. B. der Acetylgruppe, vor der Oxydation, so kann man die Methylgruppe zur Carboxylgruppe mit Kaliumpermanganat oxydiren, also o-Acettoluid in o-*Acetamidobenzoësäure* umwandeln (B. **14**, 263). Bei dem Chloriren, Bromiren oder Nitriren der Acettoluide stellt sich der negative Substituent meist in o-Stellung zu der Acetamidogruppe (vgl. Substitutionsregeln S. 76).

o-Toluidin wird wie Anilin durch Chlorkalklösung und Salzsäure violett gefärbt, p-Toluidin dagegen nicht. Eisenchlorid scheidet aus der salzsauren o-Toluidinlösung einen blauen Körper, *Toluidinblau*, ab.

Xylidine $(CH_3)_2C_6H_3NH_2$. Alle sechs möglichen Isomeren sind bekannt:

v-o-**Xylidin**	flüssig,	Kp. 223°;	entsprechendes *Acetxylid*,	F	134°.
as-o-**Xylidin**	F. 49°,	« 226°;	»	»	99°.
v-m-**Xylidin**	flüssig,	» 216°;	»	»	170°.
as-m-**Xylidin**	«	» 212°;	»	»	120°.
s-m-**Xylidin**	«	» 220°;	»	»	144°.
p-**Xylidin**	F. 15°,	» 213°;	»	»	180°.

Schmelz- und Kochpunkte der **Chlorhydrate** s. B. **31**, 1699.

Das zur Darstellung von Azofarbstoffen dienende technische, aus Dimethylanilin gewonnene Xylidin besteht hauptsächlich aus as-m-Xylidin und p-Xylidin (B. **18**, 2664, 2919). Ueber Trennung der isomeren Xylidine von einander vgl. C. 1899 II, 1113.

Amidopolymethylbenzole $(CH_3)_3C_6H_2NH_2$. Das in der Technik durch Erhitzen von salzsaurem Xylidin mit Methylalkohol auf 250° unter Druck gewonnene Product besteht wesentlich aus s-Pseudocumidin und Mesidin und dient zur Darstellung rother Azofarbstoffe (B. **15**, 1011, 2895).

s-**Pseudocumidin** $[5NH_2,1,2,4]$, F. 68°, Kp. 235°; Acetv. F. 164° (B. **18**, 92, 2661).

Mesidin $[2NH_2,1,3,5]$, flüssig, Kp. 230°; Acetv. F. 216° (B. **18**, 2229; **24**, 3546).

Duridin $[3NH_2,1,2,4,5]$, F. 75°, Kp. 261—262°; Acetv. F. 207° (B. **42**, 4160).

Isoduridin $[4NH_2,1,2,3,5]$, F. 23°, Kp. 255°; Acetv. F. 215° (B. **18**, 1149).

Prehnidin $[5NH_2,1,2,3,4]$, F. 64°, Kp. 260°; Acetv. F. 170° (B. **21**, 644, 905).

Amidopentamethylbenzol, F. 151°, Kp. 277°; Acetv. F. 213° (B. **18**, 1825)

Homologe des Anilins mit grösseren Alkoholradicalen werden nicht nur aus den entsprechenden Nitroverbindungen durch Reduction, sondern

auch aus Anilin selbst durch eine *Kernsynthese* erhalten, wenn man Anilin mit Fettalkoholen und Zinkchlorid auf 250—280° erhitzt (vgl. S. 84). Das Alkyl stellt sich zur Amidogruppe in p-Stellung. Wendet man Isobutyl- und Isoamylalkohol an, so entstehen p-Tertiärbutyl- und p-Tertiäramylanilin, indem wahrscheinlich zunächst durch Wasserabspaltung Isobutylen bez. β-Isoamylen gebildet werden, die sich unter dem Einfluss des Condensationsmittels an das p-Kohlenstoffatom des Anilins anlagern (B. **28**, 407).

p-**Amidoaethylbenzol** $C_2H_5C_6H_4NH_2$, F. −5°, Kp. 216° (B. **22**, 1847).
p-**Amidopropylbenzol**, Kp. 225°; Acetv. F. 87° (B. **17**, 1221).
p-**Amidoisopropylbenzol**, Kp. 225°; Acetv. F. 102° (B. **21**, 1159).
p-**Amidotertiärbutylbenzol**, F. 17°, Kp. 240°; Acetv., F. 172° (B. **24**, 2974).
p-**Amidooctylbenzol**, F. 19°, Kp. 310°; Acetv. F. 93° (B. **18**, 135).

B. Secundäre und tertiäre Phenylamine und Phenylammoniumbasen.

Phenylalkylamine. Bildungsweisen: 1. Die Alkylabkömmlinge des Anilins und seiner Homologen entstehen in ähnlicher Weise wie die Amine der Fettreihe (Bd. I) durch Einwirkung der Alkylbromide und Alkyljodide auf die primären Basen, meist schon bei gewöhnlicher Temperatur. Sie können auch durch Erhitzen von Anilinchlorhydrat oder noch besser von Anilinbromhydrat (B. **19**, 1939) mit Alkoholen auf 250° gewonnen werden, wobei sich zunächst Alkylchloride oder Alkylbromide bilden, die auf das Anilin einwirken.

2. Nach Bildungsweise 1. entstehen die halogenwasserstoffsauren Salze der Mono- und Dialkylaniline nebeneinander. Um die Monoalkylaniline zu bereiten, geht man von den Acetverbindungen der primären Basen aus, löst dieselben in Toluol oder Xylol auf und trägt die berechnete Menge Natrium in die Lösung ein. Unter Wasserstoffentwickelung bildet sich das weisse feste Natriumacetanilid, das sich glatt mit Jodalkylen umsetzt. Durch Verseifung des Alkylacetanilides erhält man das Alkylanilin:

$$C_6H_5N\begin{matrix}\diagup COCH_3\\ \diagdown H\end{matrix} \xrightarrow{Na} C_6H_5N\begin{matrix}\diagup COCH_3\\ \diagdown Na\end{matrix} \xrightarrow{JCH_3} C_6H_5N\begin{matrix}\diagup COCH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix} \rightarrow C_6H_5N\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown CH_3\end{matrix}$$

Trennung der primären, secundären und tertiären Basen: Aus einer sauren Lösung eines Gemisches werden durch Natriumnitrit die secundären Basen als ölförmige Nitrosamine gefällt, während die primären in wasserlösliche Diazoniumchloride, die tertiären Amine in die ebenfalls löslichen Chlorhydrate der p-Nitrosodialkylaniline übergehen. Aus den abgeschiedenen Nitrosaminen kann man mit Zinn und Salzsäure die secundären Basen zurückgewinnen. Ferner kann man sich zur Trennung der ferrocyanwasserstoffsauren Salze (A. **190**, 184) oder der Metaphosphate bedienen (B. **10**, 795; **22**, 1005; **26**, 1020).

Phenylalkylammoniumbasen. Die tertiären Phenylalkylamine, wie $C_6H_5N(C_2H_5)_2$, vermögen sich noch mit Alkylhaloïden zu Ammoniumverbindungen zu vereinigen, aus denen durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd oder Kalk Ammoniumhydroxyde entstehen: $C_6H_5N(C_2H_5)_3J$ giebt $C_6H_5N(C_2H_5)_3OH$. Bei homologen Anilinen, welche die Substituenten in Ortho-Stellungen zur Amingruppe enthalten, ist die Bildung quartärer Ammoniumbasen theils schwierig, theils überhaupt nicht durchführbar (B. **33**, 345; vgl. **34**, 1129); es steht dies im Einklang mit einer Reihe ähnlicher Reactionshinderungen durch Ortho-Substituenten (vgl. z. B.

S. 79). Eine Anzahl von Phenylalkylammoniumbasen mit drei verschiedenen Alkylradicalen, z. B. das Phenylmethylallylaethylammoniumhydroxyd $C_6H_5(CH_3)(C_3H_5)(C_2H_5)NOH$, lassen sich durch fractionirte Krystallisation ihrer bromcamphersulfonsauren Salze in optisch active Stickstoffverbindungen zerlegen (C. 1906 I, 1152). Die Lösungen derselben zeigen namentlich in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln grosse Neigung zur Autoracemisation, wodurch sich die Drehung mit der Zeit von selbst verliert.

Dialkylanilinoxyde. Sie entstehen aus den Dialkylanilinen durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd oder Sulfomonopersäure (B. **35**, 1082) und entsprechen dem Trimethylaminoxyd $(CH_3)_3NO$ (s. Bd. I) und den Alkylpiperidinoxyden (s. d.). Durch o-ständige Methylgruppen wird die Bildung der Dialkylanilinoxyde erschwert (B. **39**, 4285). Mit Säuren bilden sie additionell Salze, z. B. Dimethylphenyloxyammoniumchlorhydrat $C_6H_5N(CH_3)_2{<}^{OH}_{Cl}$; sie geben leicht ihren Sauerstoff ab, wirken daher oxydirend. Beim Erhitzen des Dimethylanilinoxyds oder seines Chlorhydrates tritt zunächst Zerfall in Dimethylanilin und Sauerstoff ein: letzterer aber wirkt auf ersteres oxydirend, so dass eine grössere Anzahl weiterer Umsetzungsproducte entsteht. Beim Erwärmen von Dimethylanilinoxyd mit conc. Schwefelsäure entsteht hauptsächlich o- und p-Dimethylamidophenol (B. **34**, 12). Mit salpetriger und schwefliger Säure bilden sich zunächst Additionsproducte, die indessen sogleich in kernsubstituirte Substanzen: Nitrodimethylanilin und Dimethylanilinsulfosäure, umgelagert werden (B. **32**, 342, 1882).

Das Methylaethylanilinoxyd $C_6H_5(CH_3)(C_2H_5)NO$ ist mittelst der Bromcamphersulfosäure in eine rechts- und eine linksdrehende Base gespalten worden. Es ist dies der erste Fall, dass eine Verbindung des fünfwertigen Stickstoffs in optisch activen Formen auftritt, in der nicht sämtliche 5 Valenzen durch verschiedene Radicale abgesättigt sind (B. **41**, 3966; vgl. auch C. 1904 I, 438).

Eigenschaften und Umwandlungen. Die wichtigsten hierher gehörigen Verbindungen sind die Methyl- und Aethylaniline. Frisch destillirt bilden sie farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeiten, die allmählich am Licht sich braun färben. Sie riechen ähnlich wie Anilin, aber unangenehmer.

Die **secundären Phenylalkylamine** erinnern im Verhalten an die Dialkylamine (Bd. I). 1. Sie bilden Salze und verbinden sich mit Halogenalkylen zu den halogenwasserstoffsauren Salzen der tertiären Amine. 2. Durch Säurechloride und Säureanhydride wird der Imidwasserstoff durch Säureradicale ersetzt. Dieselben Verbindungen kann man auch auf die bei Bildungsweise 2. auseinandergesetzte Weise (S. 89) erhalten. 3. Mit salpetriger Säure liefern sie Nitrosamine (Bd. I).

Die **tertiären Phenyldialkylamine**, die ein aromatisches Wasserstoffatom in Parastellung zu der Dialkylamidogruppe enthalten, zeigen eine merkwürdige Beweglichkeit dieses Wasserstoffatoms, die es gestattet, eine Reihe von Reactionen hervorzurufen, zu denen die primären und secundären Aniline nicht oder nicht in dem Maasse befähigt sind. Vor allem ist das Verhalten der Phenyldialkylamine gegen salpetrige Säure theoretisch und technisch wichtig. Salpetrige Säure führt die Phenyldialkylamine in p-Nitrosoverbindungen über.

Die primären, secundären und tertiären aromatischen Amine unterscheiden sich demnach durch ihr Verhalten gegen salpetrige Säure in folgender Art:

1. Primäre Phenylamine geben *Diazoverbindungen* oder *Diazoamidoverbindungen*.
2. Secundäre Phenylalkylamine geben *Nitrosamine*.
3. Tertiäre Phenyldialkylamine geben p-*Nitrosoverbindungen*.

Einige andere Reactionen der Phenyldialkylamine werden im Anschluss an das Dimethylanilin erwähnt.

Die Methyl- und Aethylaniline zeigen folgende Kochpunkte und spec. Gewichte:

Monomethylanilin, flüssig,	Kp. 192°,	D. 0,976	(15°).
Dimethylanilin, . F. 0,5°,	» 192°,	» 0,9575	(20°/4°).
Aethylanilin, . . flüssig,	» 206°,	» 0,954	(18°).
Diaethylanilin,. . »	« 213,5°,	» 0,939	(18°).

Die methylirten Aniline finden in der Technik zur Darstellung von Anilinfarben Verwendung und werden durch Erhitzen von Anilinchlorhydrat und Methylalkohol auf 220° oder durch Einleiten von Chlormethyl in kochendes Anilin gewonnen.

Methylanilin $C_6H_5NHCH_3$ entsteht auch aus *Phenylcarbylamin* (S. 99) und aus *Formaldehydanilin* (S. 93) durch Reduction. Chlorhydrat F. 122°, wird aus der aetherischen Lösung der Base mit trockenem HCl gewonnen (B. **30**, 3134; C. 1898 II, 479). Durch Chlorkalklösung wird es nicht gefärbt. Beim Erhitzen auf 330° geht es in p-Toluidin über. Methylphenylnitrosamin s. S. 120; Methylacetanilid s. S. 97.

Durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd oder Sulfomonopersäure werden aus Methyl- und Aethylanilin die Alkylgruppen abgespalten und es entstehen: β-Phenylhydroxylamin, Nitroso- und Nitrobenzol, Azoxy- und Azobenzol u. a. m. (B. **35**, 703).

Mit Formaldehyd und HCl bilden Methyl- und Aethylanilin: $C_6H_5N(CH_3)CH_2Cl$ und $C_6H_5N(C_2H_5)CH_2Cl$, die durch Reduction in Dimethyl- und Methylaethyl-anilin übergeführt werden können (C. 1902 II, 340; 1905 I, 227).

Dimethylanilin $C_6H_5N(CH_3)_2$ bildet sich auch beim Erhitzen von Brom- oder Jodbenzol mit Dimethylamin auf 250—260° (C. 1898 II, 478). Mit trockenem Chlorwasserstoff liefert es ein Mono- und ein Dichlorhydrat: $C_6H_5N(CH_3)_2.HCl$ und $C_6H_5N(CH_3)_2.2HCl$, krystallinische an feuchter Luft zerfliessliche Körper, die leicht Salzsäure abgeben (B. **30**, 3134). Jodhydrat, F. 112°, vgl. C. 1898 II, 479. Durch Hypochlorite wird es nicht gefärbt. Mit Jodmethyl verbindet es sich zu Trimethylphenyliumjodid $C_6H_5N(CH_3)_3J$. Durch Behandlung mit salpetriger Säure geht es in p-*Nitrosodimethylanilin* (S. 115), mit Salpetersäure in p-*Nitrodimethylanilin* über. Mit Acetylbromid und Benzoylbromid liefert es Acetyl- und Benzoylmonomethylanilin neben Trimethylphenylammoniumbromid (B. **19**, 1947). Durch Wasserstoffsuperoxyd oder Sulfomonopersäure wird es zu

Dimethylanilinoxyd $C_6H_5N(CH_3)_2O$ (S. 90), F. 153°, oxydirt; **Pikrat**, F. 135°, **Chlorhydrat**, F. 125°.

Das Dimethylanilin ist in eine Reihe von Condensationsreactionen eingeführt worden. Mit Choral verbindet es sich zu einem Abkömmling der

p-*Amidomandelsäure* $(CH_3)_2N[4]C_6H_4[1]CH(OH).CCl_3$. Mit Phosgen geht es in *Tetramethyl*-p-*diamidobenzophenon* $[(CH_3)_2N[4]C_6H_4[1]]_2CO$, mit Orthoameisenester und Chlorzink in *Hexamethyl*-p-*leukanilin* $CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_3$, mit Benzotrichlorid in *Malachitgrün* (s. d.) über u. s. w.

Ebenso verhalten sich die homologen Mono- und Dialkylaniline. Es möge noch das

Methylaethylanilin $C_6H_5N(CH_3)(C_2H_5)$, Kp. 201°, erwähnt werden. Seine Verbindung mit CH_3J ist identisch mit Dimethylanilinaethyljodid; ebenso ist Methylaethylanilin-aethyljodid identisch mit Diaethylanilin-methyljodid; ferner. Methylpropylanilin-aethyljodid identisch mit Aethylpropylanilinmethyljodid (B. **19**, 2785); zu den theoretischen Schlüssen hieraus über die *Gleichwerthigkeit der 5 Stickstoffaffinitäten* vgl. übrigens B. **33**, 1003. Durch Erhitzen mit Kalilauge wird aus diesen Ammoniumjodiden das höhere Alkyl abgespalten.

Methylaethylanilinoxyd $C_6H_5(CH_3)(C_2H_5)NO$, aus Methylaethylanilin und Wasserstoffsuperoxyd; farblose sehr hygroskopische Prismen. Chlorhydrat, F. 124°; Pikrat, F. 148°. Ueber die Spaltung der Base in optisch active Componenten s. S. 90.

Alkylenmono- und dianiline entstehen aus Dibromparaffinen mit Anilinen; 1,4-Dibromide reagiren unter Bildung cyclischer Alkylenimide oder Pyrrolidine (vgl. Bd. I), falls nicht in Orthostellung zur Amidogruppe ein Substituent steht (*sterische Hinderung;* vgl. oben S. 89 und B. **32**, 848, 2251).

Aethylenmonophenyldiamin $NH_2.CH_2.CH_2.NHC_6H_5$, Kp. 263°, wird mittelst Phtalimidkalium erhalten (B. **24**, 2191). **Aethylendiphenyldiamin** $C_6H_5NH.CH_2.CH_2.NHC_6H_5$, F. 65°. **Trimethylendiphenyldiamin** $C_6H_5NH[CH_2]_3NHC_6H_5$, $Kp._{16}$ 280—285°, entsteht neben **Trimethylenphenylimin** (s. d.) aus Trimethylenbromid und Anilin. 1,4-**Pentylendi-o-toluidin** $CH_3C_6H_4NH.CH_2.CH_2CH_2CH(CH_3)NHC_6H_4CH_3$, $Kp._{23}$ 191 bis 193°.

Weitere cyclische Alkylendianiline, wie $[CH_2]_2\begin{matrix}N(C_6H_5)\\N(C_6H_5)\end{matrix}CH_2$, F. 124°, und $[CH_2]_3\begin{matrix}N(C_6H_5)\\N(C_6H_5)\end{matrix}CH_2$, F. 87°, **Diphenylhydro-glyoxaline** und **-pyrimidine,** wurden aus Alkylendianilinen mit Aldehyden erhalten (B. **31**, 3284; **32**, 2256). **Diaethylendiphenyldiamin,** *Diphenylpiperazin*, s. Piperazine.

Alkylidendianiline werden leicht aus Fettaldehyden (1 Mol.) und Anilinen (2 Mol.) in wässeriger Lösung in der Kälte erhalten. Durch Mineralsäuren werden sie zerlegt; die Methylendianiline erfahren durch Erhitzen mit conc. Salzsäure oder den entsprechenden Anilinchlorhydraten, wahrscheinlich unter intermediärer Bildung von Amidobenzylanilinen, eine Umlagerung zu Diamidodiphenylmethanen (vgl. C. 1896 II, 952; B. **33**, 250; **41**, 2145; s. a. *Benzidinumlagerung*):

$$C_6H_5NH.CH_2.NHC_6H_5 \rightarrow [C_6H_5NH.CH_2.C_6H_4NH_2] \rightarrow NH_2C_6H_4.CH_2.C_6H_4NH_2.$$

Die einfacheren Alkylidendianiline gehen leicht in die Alkylidenmonoaniline (s. u.) bez. deren Umwandlungsproducte über (A. **302**, 335; B. **36**, 41).

Methylendiphenyldiamin $CH_2(NHC_6H_5)_2$, F. 65°, $Kp._{12}$ 160°, giebt bei der Oxydation mit Sulfomonopersäure neben verschiedenen Spaltungsproducten Diphenyloxyformamidin (S. 98 u. B. **35**, 714); **Methylen-o₂- und p₂-ditolyldiamin,** F. 52° und 89°. **Aethylidendiphenyldiamin** $CH_3CH(NHC_6H_5)_2$, F. 51°. **Trichloraethylidendiphenyldiamin** $CCl_3CH(NHC_6H_5)_2$, F. 107°.

Alkylidenmonaniline: Alkylidenmonaniline entstehen in energischer Reaction durch Vereinigung von äquimolecularen Mengen der Fettaldehyde und Aniline unter Wasseraustritt; die einfachen Körper sind meist unbeständige Oele, die sich sogleich teils polymerisiren, wie das Formaldehyd-

anilin, teils aldolartig condensiren. Mit schwefliger Säure und Natriumbisulfit reagiren die Alkylidenaniline ähnlich wie die Aldehyde, jedoch verläuft die Reaction bei den Abkömmlingen der höheren homologen Aldehyde complicirter; aus Aethylidenanilin erhält man $CH_3CH\begin{smallmatrix}/NHC_6H_5\\ \backslash SO_3H\end{smallmatrix}$, dessen Na-Salz auch aus Acetaldehydnatriumbisulfit mit Anilin entsteht. Blausäure addiren die einfachen sowohl, als die polymeren Alkylidenaniline leicht unter Bildung von Nitrilen der α-Anilidocarbonsäuren, die auch aus den Bisulfit-Additionsproducten mit CNK und aus den Aldehydcyanhydrinen mit Anilinen, sowie endlich durch directe Umsetzung von Anilinsalzen mit Aldehyden und CNK erhalten werden (B. **37**, 4073; **39**, 986, 2796). Dagegen addiren die aldolartigen Condensationsproducte Blausäure nicht; diese Körper verhalten sich vielmehr wie zweisäurige disecundäre Basen; auch addiren sie Brom, sind daher wahrscheinlich als Dianilinoderivate der mit den Aldolen isomeren Olefinglycole zu betrachten z. B. $CH_3CH(NHC_6H_5)CH{:}CH(NHC_6H_5)$; diese Körper condensiren sich unter Anilinabspaltung leicht weiter zu Chinolinderivaten (vgl. *Chinaldinsynthesen* u. B. **25**, 2020; A. **316**, 89; **318**, 58, C. 1902 I, 911).

Anhydroformaldehydanilin $(CH_2NC_6H_5)_3$, F. 140°, wird durch Vermengen von Formaldehydlösung mit Anilin unter Kühlung erhalten, giebt durch Reduction Methylanilin, mit Blausäure Anilidoacetonitril. Mit aromatischen Aminen condensiren sich die Anhydroformaldehydaniline bei Gegenwart der Chlorhydrate zu Amidobenzylanilinen (C. 1900 I, 496):

$$C_6H_5N{:}CH_2 + C_6H_5NH_2 \rightarrow C_6H_5NH.CH_2C_6H_4NH_2.$$

Aethylidenanilin $CH_3CH{:}NC_6H_5$, Oel, addirt leicht Blausäure zu α-Anilidopropionitril und condensirt sich leicht zu 2 stereoisomeren Modificationen des β-**Anilidobutylidenanilins** $CH_3CH(NHC_6H_5).CH{:}CHNHC_6H_5$, F. 126° und 85°, von denen die niedriger schmelzende leicht in die höher schmelzende übergeführt werden kann. Beim Erhitzen mit Salz- oder Essigsäure liefern beide Chinaldin, mit salpetriger Säure zwei **Dinitrosoverbindungen**, F. 161° und 120° (s. o.); die endständige Anilingruppe ist viel leichter abspaltbar wie die mittelständige **Aldolanilin** $CH_3CH(OH)CH_2CH{:}NC_6H_5$, aus Aldol und Anilin, ist ein röthlich gefärbtes, leicht zersetzliches Oel; durch Behandlung mit Schwefelammon wird es in **Thioaldolanilin** $CH_3.CH(OH)CH_2CH\langle S\rangle NC_6H_5$, F. 92°, umgewandelt (B. **29**, 59). Höhere Homologe, Alkylidenaniline und Aldolaniline vgl. auch B. **33**, 3460; **34**, 509; C. 1901 II, 582 u. a. O.

C. **Polyphenylamine.** Die Bildungsweisen und das Verhalten derartiger Verbindungen sollen an dem Di- und Triphenylamin erläutert werden.

Diphenylamin $NH(C_6H_5)_2$, F. 54°, Kp. 310°. 1. Diese für die Anilinfarbentechnik wichtige Verbindung ist 1864 von A. W. Hofmann durch Erhitzen von *Anilinblau, Rosanilin* und ähnlichen Farbstoffen zuerst erhalten worden (A. **132**, 160). 2. Es entsteht beim Erhitzen von Anilin mit Anilinchlorhydrat auf 140° und wird so technisch in grossen Mengen dargestellt:

$$C_6H_5NH_2HCl + C_6H_5NH_2 = NH(C_6H_5)_2 + NH_4Cl.$$

Auf ähnliche Weise hat man homologe *Ditolylamine* u. a. m. bereitet (vgl. C. 1903 I, 85). 3. Durch Erhitzen von Anilin mit Brombenzol unter Zusatz von Kupferpulver oder Kupferjodür entsteht Diphenylamin in

guter Ausbeute. Zweckmässig geht man vom Acetanilid aus und erhält so zunächst die Acetylverbindung, aus der die freie Base leicht abgeschieden werden kann. 4. Durch Erhitzen von Arylanthranilsäuren (s. d.) unter CO_2-Abspaltung (A. **355**, 312). Die beiden letzten Methoden eignen sich vorzüglich zur Darstellung asymmetrischer und substituirter Diphenylamine (B. **40**, 4541).

5. Diphenylamin bildet sich beim Erhitzen von Anilin und Phenol mit Chlorzink auf 260°. 6. Aehnlich bildet es sich auch beim Erhitzen von Phospham PN_2H mit Phenol auf 200—250° (vgl. C. 1900 I, 743). 7. Es entsteht auch aus Brombenzol und Anilin beim Erhitzen mit Natronkalk auf 350—390° (B. **27**, R. 74).

Diphenylamin ist ein angenehm riechender, krystallinischer Körper. In Wasser ist es nahezu unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es stellt eine nur schwache Base dar, deren Salze durch Wasser zerlegt werden. Der Imidwasserstoff ist auch durch Metalle ersetzbar: Diphenylaminkalium $(C_6H_5)_2NK$ (C. 1898 II, 1252).

Durch Oxydation von Diphenylamin mit Kaliumpermanganat oder Bleisuperoxyd in Aceton- bez. Benzollösung entsteht *Tetraphenylhydrazin* $(C_6H_5)_2N.N(C_6H_5)_2$ (s. d. und B. **39**, 1500). In alkalischer Lösung wird es von Kaliumpermanganat zu *Diphenyl*-p-*azophenylen* oder *Chinondianil* $C_6H_5N{=}[1]C_6H_4[4]{=}NC_6H_5$ oxydiert (B. **20**, R. 719). Chlor und Brom verwandeln Diphenylamin in Tetra- oder Hexahalogensubstitutionsproducte, Salpetersäure in die Hexanitroverbindung (S. 113). Schwefelsäure löst Diphenylamin, die Lösung färbt sich mit Spuren von Salpetersäure dunkelblau: *Reaction auf Salpetersäure.* — Durch Erhitzen mit Schwefel geht Diphenylamin in *Thiodiphenylamin* $NH\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}\rangle S$ (s. d.), den Grundkörper der *Thionin*farbstoffe, mit Fettsäuren auf 300° erhitzt, in *Acridine* (s. d.), wie $N\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}\rangle CH$, über. Das Diphenylamin dient zur Darstellung von *Triphenylrosanilin* (s. d.) oder *Anilinblau.*

Methyldiphenylamin $CH_3N(C_6H_5)_2$, Kp. 292° (A. **235**, 21).

Phenyl-p-toluidin $C_6H_5NHC_6H_4CH_3$, F. 87°; **Phenyl-m-xylidin** $C_6H_5NH C_6H_3(CH_3)_2$, F. 43°, nach Methode 3 und 4.

Triphenylamin $(C_6H_5)_3N$, F. 127°, destillirt unzersetzt, entsteht durch Erhitzen von Dikaliumanilin (S. 87) oder von Natriumdiphenylamin mit Brombenzol (B. **18**, 2156). Am leichtesten erhält man es durch Erhitzen von Diphenylamin mit Jodbenzol und etwas Kupferpulver, oder aus der Diphenylanthranilsäure durch Abspaltung von CO_2 (B. **40**, 2448). Es krystallisirt aus Aether in grossen Tafeln. Löst sich in Schwefelsäure beim Erwärmen mit intensiv blauer Farbe. Mit Säuren vermag es keine Salze zu bilden. Durch Nitriren gibt es ein Trinitroproduct, aus dem durch Reduction *Triamidotriphenylamin* gebildet wird (B. **19**, 759). Durch Einwirkung von Phosgen auf Triphenylamin entsteht *Hexaphenylrosanilin* (s. d.).

p-**Tritolylamin** $(CH_3C_6H_4)_3N$, F. 117°, aus p-Ditolylamin und p-Jodtoluol. Es liefert mit Brom, PCl_5, $SbCl_5$ etc., dunkelblau gefärbte, unbeständige Additionsproducte, die durch Wasser unter Rückbildung von Tritolylamin zersetzt werden (B. **40**, 4268).

Anilinabkömmlinge anorganischer Säuren.

Aromatische Thionylamine (Michaelis). Diese den Alkylthionylaminen (Bd. I) entsprechenden Verbindungen entstehen durch Einwirkung von Thionylchlorid auf primäre Basen, eine für diese Verbindungen kennzeichnende Reaction. Die Thionylaniline bilden meist gelbe, auch unter gew. Druck unzersetzt kochende Flüssigkeiten, die eigentümlich aromatisch und zugleich nach Chlorschwefel riechen. **Thionylanilin** $C_6H_5N:SO$, Kp. 200°, D_{15} 1,236. **Thionyl-o-chloranilin**, $Kp._{46}$ 207°; m-Verbindung, Kp. 233°; p-Verbindung, F. 36°, Kp. 237°. **Thionyl-o-bromanilin**, $Kp._{46}$ 210°; m-Verbindung, F. 32°; p-Verbindung, F. 60°. **Thionyl-o-nitranilin**, F. 32°.

Thionyl-o-toluidin, $Kp._{100}$ 184°; m-Verbindung, Kp. 220°; p-Verbindung F. 7°, Kp. 224° (A. **274**, 201) u. a. m. Einwirkung von Thionylchlorid auf tertiäre Aniline s. A. **310**, 137.

Phenylsulfaminsäure $C_6H_5NHSO_3H$, nur in Form von Salzen bekannt, entsteht 1. bei der Einwirkung von SO_3 oder $ClSO_3H$ auf Anilin in Chloroformlösung (B. **24**, 360), 2. durch Erhitzen von Anilin mit Amidosulfonsäure (B. **27**, 1244), 3. durch Vereinigung von β-Phenylhydroxylamin (S. 80) mit SO_2, 4. durch Einwirkung von Natriumbisulfit oder Natriumhydrosulfit auf Nitrobenzol in wässeriger Lösung (C. 1904 I, 1380; 1906 II, 37):

$$C_6H_5NO_2 + 3HSO_3Na = C_6H_5NHSO_3Na + 2SO_4HNa.$$

Durch verdünnte Säuren wird die Phenylsulfaminsäure leicht unter Bildung von Anilinsalzen gespalten, während durch conc. Säuren Umlagerung in die o- bez. p-Anilinsulfosäure erfolgt (B. **30**, 2274). **p-Tolylsulfaminsäure** wird aus ihrer Ammoniumsalzlösung durch Säuren gefällt (B. **28**, 3161). **p-Chlorphenylsulfaminsäure** $ClC_6H_4NHSO_3H$ wird beim Erhitzen in p-Chloranilin-o-sulfosäure umgelagert (B. **34**, 2748). Bildung von Phenylsulfaminsäuren aus den Anilinen mit SO_2 s. C. 1898 II, 195. **Sulfanilid** $SO_2(NHC_6H_5)_2$ (B. **24**, 362).

Die aromatischen **Nitrosamine** und **Nitroamine** werden später vor den Diazoverbindungen abgehandelt.

Phosphorphenylamine. **Phosphazobenzolchlorid** $C_6H_5N:PCl$, F. 136 bis 137°, wird durch Einwirkung von PCl_3 auf Anilinchlorhydrat erhalten; es liefert mit Phenol: **Phenoxylphosphazobenzol** $C_6H_5N:P(OC_6H_5)$, mit Anilin: **Phosphazobenzolanilid** $C_6H_5N:P.NHC_6H_5$ (B. **27**, 490). **Anilidophosphorsäuredichlorid** $C_6H_5NH.POCl_2$, F. 84°, wird aus $POCl_3$ und Anilinchlorhydrat erhalten (B. **26**, 2939). **Orthophosphorsäureanilid** $(C_6H_5NH)_3PO$, F. 208° (A. **229**, 334). **Oxyphosphazobenzolanilid** $C_6H_5NH.PO:NC_6H_5$, F. 357°, ist das Endproduct der Einwirkung von $POCl_3$ auf Anilin (B. **29**, 716; A. **326**, 129). Aus Anilinchlorhydrat und Phosphorpentachlorid entsteht **Trichlorphosphanil** $C_6H_5N.PCl_3$ (B. **28**, 2212; vgl. C. 1902 II, 355).

Sulfophosphazobenzolchlorid $C_6H_5N:PSCl$, F. 149°, Kp. 280—290°, aus $PSCl_3$ und Anilinchlorhydrat (B. **29**, 1239).

Arsenphenylamine entstehen bei der Einwirkung von Arsenchlorür oder Arsenbromür auf Anilin in Aether oder Chloroform. **Arsenanilidodichlorid** $C_6H_5NHAsCl_2$, F. 87°. **Arsenanilidodibromid**, F. 112°. **Arsendianilidomonochlorid** $(C_6H_5NH)_2AsCl$, F. 127°. **Arsenanilido-dimethylaether** $C_6H_5NHAs(OCH_3)_2$, $Kp._{12}$ 55° (A. **261**, 279).

Silicotetraphenylamid $Si(NHC_6H_5)_4$, F. 137° (B. **22**, R. 746), geht beim Erhitzen in **Silicodiphenylimid** $Si(NC_6H_5)_2$ über (C. 1903 I, 572).

Carbonsäureabkömmlinge der aromatischen primären und secundären Amine.

In der Einleitung zu den Fettsäuren (Bd. I) wurde an dem Beispiel der Essigsäure auseinandergesetzt, welche stickstoffhaltigen Abkömmlinge durch Veränderung der Carboxylgruppe erhalten werden können. Die erste Kategorie von Verbindungen sind die Carbonsäureamide, für die eine verschiedenartige Auffassung möglich ist, entsprechend den Formeln:

$$\text{I. } R'.C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow NH_2\end{matrix} \text{ und II. } R'.C\begin{matrix}\nearrow O-H \\ \searrow NH\end{matrix}.$$

Von der Formel II leiten sich die Imidoaether ab.

Zahlreiche derartige Fettsäureabkömmlinge sind vom Anilin und seinen primären Homologen aus erhalten worden. Für die Säureamide secundärer Basen kommt nur die Formel I in Betracht. Bei einem primären Amin sind die beiden Wasserstoffatome durch Säureradicale ersetzbar.

Die Einführung der zweiten Acidylgruppe wird erleichtert durch o-Substituenten im Anilinkern, welche andererseits den Eintritt der ersten Acidylgruppe verzögern (C. 1901 I, 836).

Den Säureamiden entsprechen die Thiamide und Isothiamide:

$$\text{I. } R'C\begin{matrix}\nearrow S \\ \searrow NH_2\end{matrix} \text{ und II. } R'C\begin{matrix}\nearrow SH \\ \searrow NH\end{matrix}.$$

An diese Körperklassen schliessen sich die Amidchloride, Imidchloride und die Amidine an.

Anilide einbasischer Fettsäuren. Die Anilide oder Phenylamide der Fettsäuren entstehen nach denselben Bildungsweisen (Bd. I) wie die Säureamide selbst: 1. Durch Erhitzen der Anilinsalze der Fettsäuren. 2. Durch Einwirkung von Anilin auf Ester, 3. auf Säurechloride, 4. auf Säureanhydride. 5. Sie bilden sich ferner durch Einwirkung von Säureestern auf C_6H_5NHMgJ (C. 1904 II, 201).

Die Säureanilide sind sehr beständig, meist unzersetzt destillirbar und können direkt chlorirt, bromirt und nitrirt werden (S. 112). Sie dienen zur einfachen und raschen Kennzeichnung der aromatischen Basen. Durch Erwärmen mit Alkalien oder durch Erhitzen mit Salzsäure werden die Anilide wieder in ihre Componenten gespalten. Durch Kochen mit Schwefel gehen sie in Benzothiazole (s. d.) über.

Die secundären Anilide bilden, ebenso wie die secundären Alkylaniline (S. 89), durch Einwirkung von salpetriger Säure Nitrosoanilide (vgl. S. 120). Dieselben geben mit Phenol und Schwefelsäure die Nitrosaminreaction, sind aber weit weniger beständig als die Nitrosamine der secundären Aniline; durch Reductionsmittel wird in ihnen die Nitrosogruppe wieder abgespalten. — Mittelst unterchlorig- oder unterbromigsaurer Salze lässt sich der Wasserstoff am Stickstoff der Anilide durch Halogen ersetzen: $C_6H_5.NCl.COCH_3$; diese Stickstoffhalogenide lagern sich leicht, besonders unter dem Einfluss von Salzsäure oder Sonnenlicht in kernsubstituirte Aniline um, z. B. $C_6H_5NCl(COCH_3) \longrightarrow Cl[4]C_6H_4NHCOCH_3$ (B. **32**, 3573; C. 1903 I, 21, 141).

Formanilid $C_6H_5NH.CHO$, F. 46°, Kp. 284° (A. **270**, 279), entsteht beim Kochen von Anilin mit Ameisensäure oder beim raschen Erhitzen von Anilin mit Oxalsäure. Es löst sich in Wasser, Alkohol und Aether.

Salze und Alkylabkömmlinge. Aus der wässerigen Lösung wird durch Natronlauge das **Natriumformanilid** $C_6H_5N:(CHONa)$ krystallinisch gefällt, das mit Jodmethyl das **Methylformanilid** $C_6H_5N<^{CHO}_{CH_3}$, F. 12,5°, Kp. 253°, ergiebt. Durch Erwärmen mit alkoholischem Kali oder Salzsäure wird letzteres in Säure und Methylanilin gespalten (B. **21**, 1107).

Silberformanilid $C_6H_5N:CH(OAg)$ wird aus der alkoholischen Lösung der Natriumverbindung mit Silbernitrat gefällt und geht mit Jodmethyl in **Methylisoformanilid** $C_6H_5.N:CHOCH_3$, Kp. 196°, über, welches beim Erhitzen in das isomere Methylformanilid umgelagert wird (B. **23**, 2274; R. 659; vgl. B. **33**, 1470; C. 1899 I, 981). Dagegen liefert das Silbersalz mit Säurechloriden, wie Benzoylchlorid, N-Derivate (B. **29**, R. 1141). **Aethylisoformanilid**, *Aethoxymethylenanilin* $C_6H_5N:CHOC_2H_5$, Kp. 212°, wird auch durch längeres Kochen von Anilin mit Orthoameisensäureester neben Diphenylformamidin (S. 98) erhalten (A. **287**, 360).

Acetanilid, *Antifebrin* $C_6H_5NHCOCH_3$, F. 114°, Kp. 295°, entsteht beim Kochen von Anilin mit Eisessig (B. **15**, 1977; Geschwindigkeit der Reaction J. pr. Ch. [2] **26**, 208), aus Anilin und Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid oder mit Thioessigsäure; letzteres Reagens hat sich als allgemein sehr geeignet zur Einführung von Acetylgruppen in Aniline erwiesen (B. **35**, 110). Acetanilid entsteht ferner aus Malonanilsäure (S. 110) durch CO_2-Abspaltung. Bemerkenswert ist die Bildung aus dem isomeren Acetophenonoxim durch Schwefelsäure bei 100° (B. **20**, 2581):

$$C_6H_5C:(NOH).CH_3 \longrightarrow C_6H_5NH.CO.CH_3.$$

Das Acetanilid bildet aus Wasser krystallisirt, in dem es in der Kälte schwer löslich ist, kleine weisse Blättchen. Es wird als Antipyreticum und Antirheumaticum angewendet. Einwirkung von PCl_5 s. A. **184**, 86. Beim Erhitzen mit Schwefel entsteht Bisthiazol (s. d.). **Bromacetanilid**, F. 131°, liefert beim Schmelzen mit Aetzkali an der Luft *Indigo* (s. d.).

Salze. Das **Chlorhydrat** wird durch Wasser zerlegt. Beim Erhitzen geht es in Diphenylacetamidin, Flavanilin (s. d.) und Dimethylchinolin über (B. **18**, 1340). Mit Natriumaethylat setzt es sich beim Erhitzen in Aethylanilin und Natriumacetat um (B. **19**, R. 680).

Natriumacetanilid $C_6H_5N:C(ONa)CH_3$ durch Einwirkung von Natrium auf die Xylollösung von Acetanilid erhalten, liefert mit Jodalkylen Monoalkylacetanilide (B. **10**, 328), aus denen die Monoalkylaniline gewonnen werden können (B. **23**, 2587). Dieselben Acetanilide entstehen durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die secundären Basen; dagegen entsteht aus Acetanilid mit Silberoxyd und Jodmethyl oder durch Erhitzen von Acetanilid mit Dimethylsulfat **Acetphenylimidomethylaether** $CH_3C<^{NC_6H_5}_{OCH_3}$, Kp. 197° (C. 1901 I, 1043; A. **333**, 293). **Mercurioacetanilid** $(C_6H_5NCOCH_3)_2Hg$ (B. **28**, R. 113).

Methylacetanilid, *Exalgin*, F. 101°, Kp. 253° (Antineuralgicum). **Aethylacetanilid**, F. 54°, Kp. 258°. **n-Propylacetanilid**, F. 47°, Kp. 266° (B. **21**, 1108).

Substituirte Acetanilide. Durch Einwirkung von Chlor, Brom und Salpetersäure auf Acetanilid entstehen o- und p-Derivate (S. 111).

Formylacetanilid $C_6H_5N(COH)(COCH_3)$, F. 56°, aus Mercurioformanilid und Acetylchlorid (B. **29**, R. 1155).

Diacetanilid $C_6H_5N(COCH_3)_2$, F. 37°, Kp.$_{11}$ 142°, entsteht durch Erhitzen von Acetanilid mit Acetylchlorid auf 170—180° oder mit Essigsäureanhydrid (C. 1897 II, 548) oder auch direct aus Anilin mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid, sowie durch Kochen von Phenylsenföl mit Essigsäureanhydrid (B. **27**, 91; **28**, 1665); es zeigt ähnliche physiologische Wirkungen wie Acetanilid (B. **31**, 2788). Ueber Umlagerung des Diacetanilids in p-Acetamidoacetophenon: $(CH_3CO)_2NC_6H_5 \longrightarrow CH_3CONHC_6H_4COCH_3$ s. C. 1902 II, 355; 1903 I, 1222.

Die Acetverbindungen sind ausgezeichnet durch ihr Krystallisationsvermögen. Sie dienen als Erkennungsmittel für viele primäre und secundäre aromatische Basen. Daher sind die Schmelzpunkte vieler Acetverbindungen im Anschluss an die betreffenden Basen angeführt worden (S. 87, 88).

Thioanilide entstehen aus den Aniliden mit P_2S_5, aus Amidinen und aus Isonitrilen mit H_2S, sowie aus Phenylsenföl mit Magnesiumalkyljodiden (S. 107). **Thioformanilid** C_6H_5NHCHS schmilzt bei 137° unter Zerfall in H_2S und Phenylisocyanid (B. **11**, 338; A. **192**, 85). Homologe Thioformanilide s. B. **18**, 2292.

Thioacetanilid, F. 75°, geht mit Ferridcyankalium oxydirt in *Aethenylamidothiophenol* $C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C.CH_3$ über (B. **19**, 1072; Thioanilide homologer Fettsäuren B. **36**, 587). **Methylthioacetanilid**, F. 59°, Kp. 290°.

Methylisothioacetanilid $C_6H_5N{:}C\langle{}^{CH_3}_{SCH_3}$, Kp. 245°, **Aethylisothioacetanilid**, Kp. 250°, entstehen durch Einwirkung von Natriumalkoholat und Alkyljodiden auf Thioacetanilid (vgl. *Phenylisothiourethane* S. 103 und *Phenylisothioharnstoffe* S. 103). Beim Schütteln mit Salzsäure werden sie in Anilinchlorhydrat und *Thioessigester* (Bd. I) zerlegt (B. **12**, 1061).

Phenylirte Amidine der Ameisensäure und Essigsäure. Ausser nach den Bd. I erwähnten allgemeinen Methoden der Amidinbildung entstehen die phenylirten Amidine durch Einwirkung von PCl_3 oder Salzsäure auf das Gemenge von Anilin und Anilid unter Abspaltung von Wasser (B. **15**, 208, 2449):

$$C_6H_5NHCOCH_3 + C_6H_5NH_2 = \begin{matrix}C_6H_5NH\diagdown\\C_6H_5N\diagup\end{matrix}C.CH_3 + H_2O.$$

Sie sind schwache Basen und vereinigen sich mit 1 Aeq. Salzsäure zu Salzen. Beim Kochen mit Alkohol zerfallen sie in Anilin und Säureanilide.

Diphenyl-formamidin, *Methenyldiphenyldiamin* $C_6H_5N{:}CH.NHC_6H_5$, F. 135°, entsteht auch beim Erhitzen von Anilin mit Chloroform oder Ameisensäure auf 180°, aus Blausäuresesquichlorhydrat $(CNH)_2(HCl)_3$ mit Anilin (B. **35**, 2498) und beim Kochen von Phenylisocyanid $C_6H_5.NC$ mit Anilin. Es krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln und destillirt gegen 250° unter theilweiser Zersetzung in Benzonitril und Anilin.

Diarylformamidine sind vor den Amidinen der höheren Carbonsäuren durch Reactionsfähigkeit ausgezeichnet; mit der CH_2-Gruppe von Malonester, Acetessigester und ähnlichen Substanzen reagiren sie unter Anilinabspaltung und Bildung von Anilinomethylenderivaten wie $C_6H_5NHCH{:}C(CO_2R)_2$ Anilinomethylenmalonester, $C_6H_5NHCH{:}C(COCH_3)CO_2R$ Anilinomethylenacetessigester u. s. w. (B. **35**, 2505).

Diphenyloxyformamidin $C_6H_5N{:}CH.N(OH)C_6H_5 + H_2O$, schmilzt wasserfrei bei 131°; entsteht aus Methylisoformanilid (S. 97) mit β-Phenylhydroxylamin sowie aus Methylendiphenylhydroxylamin durch H_2O-Entziehung

mittelst wasserfreiem Kupfersulfat. Es wird durch Essigsäureanhydrid in Diphenylharnstoff $C_6H_5NH.CO.NHC_6H_5$ umgelagert (B. **35**, 1451, 1874).

Diphenyl-aethenylamidin schmilzt bei 131°, entsteht durch Addition von $CH_3.Mg.J$ an Carbodiphenylimid (s. d.). **Phenyl-aethenylamidin** $C_6H_5.N:C(NH_2).CH_3$, aus Acetonitril und HCl-Anilin (A. **184**, 362; **192**, 25) (Bd. I) ist flüssig.

Phenylisuretin $C_6H_5NH.CH:NOH$, F. 138° u. Z., aus Formylchloridoxim (Bd. I) mit Anilin (B. **27**, R. 745).

Phenylirte Carbylamine (Bd. I). **Phenylisocyanid**, *Phenylcarbylamin* $C_6H_5N:C$, kocht unter gewöhnlichem Druck bei 166°, wobei starke Polymerisation eintritt, unter 20 mm bei 64° unverändert. Die farblose Flüssigkeit, D_{15} 0,977 färbt sich bald hellblau, schliesslich dunkelblau und verharzt. Das Phenylisocyanid entsteht aus Anilin und Chloroform mit alkoholischem Kali, ferner beim Erhitzen von Thioformanilid (S. 98). Das Phenylcarbylamin riecht abscheulich und anhaftend, schmeckt bitter, verursacht Speichelfluss und Kopfschmerzen. Es zeigt folgendes Verhalten: 1. Durch Erhitzen auf 220° lagert es sich in *Benzonitril* C_6H_5CN um. 2. Nascirender Wasserstoff verwandelt es in *Methylanilin*. 3. Mit Salzsäure in trockenem Aether giebt es *Phenylimidoformylchlorid*. 4. Mit Eisessig: *Formanilid*; 5. mit H_2S bei 100°: *Thioformanilid* (mit Thioessigsäure entsteht Acetanilid: B. **32**, 1425); 6. mit Schwefel bei 130°: *Senföl*; 7. mit Anilin bei 170°: *Diphenylformamidin*; 8. mit Chlor: *Isocyanphenylchlorid* oder *Phenylimidocarbonylchlorid* (S. 107); 9. mit Phosgen: *Mesoxanilimidchlorid* $C_6H_5N:CCl.CO.CCl:NC_6H_5$; 10. mit Acetylchlorid: *Brenztraubensäureanilidchlorid* (Nef, A. **270**, 274). **o-Tolylisocyanid**, Kp.$_{16}$ 75°, D_{24} 0,968. **p-Tolylisocyanid**, Kp$_{32}$ 99° (B. **27**, R. 792).

Phenylaminabkömmlinge von Oxysäuren. Diese Verbindungen sind zu einigen Condensationsreactionen fähig, an denen sich oft das in Orthostellung zum Stickstoff befindliche Benzolwasserstoffatom betheiligt, so dass heterocyclische Verbindungen entstehen. Die Säuren werden durch Erhitzen der entsprechenden Halogenfettsäuren mit Anilinen erhalten (vgl. B. **30**, 2303, 2464, 3169; **31**, 2678); ihre Nitrile entstehen: 1. durch Addition von Blausäure an die Alkylidenaniline, 2. aus den Bisulfit-Additionsproducten der letzteren (S. 93) mit CNK (C. 1902 II, 315; B. **37**, 4073); 3. durch Erhitzen der Aldehyd- oder Ketoncyanhydrine mit Anilin; 4. durch direkte Umsetzung von Anilinsalzen mit Aldehyden oder Ketonen und CNK (B. **39**, 986, 2796).

Anilidoessigsäure, *Phenylglycocoll*, *Phenylglycin* $C_6H_5NHCH_2CO_2H$, F 127°, entsteht durch Erhitzen von Chlor- oder Bromessigsäure mit Anilin und Wasser (B. **10**, 2046; **21**, R. 136). Ihre Alkylester erhält man durch Erhitzen von Anilin mit Chloressigester oder Dichlorvinylaether in wässeriger Suspension (C. 1908 I, 1006; II, 358) oder durch Einwirkung von Diazoessigester (s. Bd. I) auf Anilin. Ihr **Nitril**, F. 43°, entsteht 1. aus Anhydroformaldehydanilin mit absol. Blausäure; 2. aus dessen Bisulfitverbindung mit CNK; 3. aus Formaldehydcyanhydrin mit Anilin; 4. aus Anilinchlorhydrat, Formaldehyd und CNK (C. 1902 II, 315; 1903 I, 208; 1904 I. 1308). Durch Erhitzen der freien Säure auf 150° wird das **Diphenylglycinanhydrid** oder **Diphenyldiacipiperazin** $C_6H_5N\langle{}^{CH_2-CO}_{CO-CH_2}\rangle NC_6H_5$, F. 263°, erhalten (B. **25**, 2270). Das Phenylglycin besitzt technisch hervorragende Bedeutung, da es beim Schmelzen mit Aetzkali oder besser Natriumamid in *Indoxyl* $C_6H_4\langle{}^{C(OH)}_{NH}\rangle CH$ übergeht, das sich an der Luft leicht zu *Indigo* oxydirt.

Durch Destillation des anilidoessigsauren Calciums mit Calciumformiat entsteht **Indol** $C_6H_4\langle{}^{CH}_{NH}\rangle CH$ (s. d.).

Neben Phenylglycin entsteht aus Anilin und Chloressigsäure **Diglycolphenylamidsäure,** *Anilinodiessigsäure* $C_6H_5N(CH_2COOH)_2$, F. 150—155°; giebt bei der Oxydation mit MnO_4K **Formylphenylglycin** $C_6H_5N(CHO)CH_2COOH$, F. 125°, das besser aus Phenylglycin durch Erhitzen mit Ameisensäure gewonnen wird (B. **34**, 1647). **Diglycolphenylamidsäureanhydrid** $C_6H_5N(CH_2CO)_2O$, F. 148° (B. **25**, 2272), **Imid** $C_6H_5N(CH_2CO)_2NH$, F. 158° (B. **22**, 1809), **Anil**, $C_6H_5N(CH_2CO)_2NC_6H_5$, F. 152° (B. **22**, 1802). Isomer mit der Diglycolphenylamidsäure ist die **Diglycolanilsäure** $O\langle{}^{CH_2CONHC_6H_5}_{CH_2CO_2H}$, F. 118°, aus Diglycolsäureanhydrid und Anilin. Sie geht mit Acetylchlorid in das **Diglycolsäureanil** $O(CH_2CO)_2NC_6H_5$, F. 116°, über, das mit dem Diglycolphenylamidsäureanhydrid isomer ist (A. **273**, 66). **Thiodiglycol-anilsäure** und **-anilid** s. A. **273**, 70.

Methylphenylglycin $C_6H_5(CH_3)NCH_2COOH$, durch Erhitzen von Methylanilin mit Chloressigsäure. Das Nitril, Kp. 266° wird durch Einwirkung von Methylanilin auf Formaldehydcyanhydrin erhalten. **Amid**, F. 163° (B. **37**, 2636).

Dimethylphenylbetaïn $C_6H_5N(CH_3)_2CH_2COO + H_2O$, F. 124°, entsteht durch Einwirkung von Chloressigsäure auf Dimethylanilin. Beim Erhitzen lagert es sich in den **Methylphenylglycocollmethylester**, $Kp._{10}$ 141°, um (B. **37**, 415).

o-**Nitrophenylglycin** $NO_2[2]C_6H_4[1]NHCH_2CO_2H$, F. 193°, (vgl. *Chinoxaline*).

α-**Anilidopropionsäure,** *Phenylalanin* $C_6H_5NHCH(CH_3)COOH$, F. 162°, wird aus ihrem Nitril, dem Umsetzungsproduct von Aethylidencyanhydrin mit Anilin, sowie von Aethylidenanilin mit Blausäure erhalten (B. **15**, 2036; **23**, 2010; **25**, 2032) α-**Anilidobuttersäure** $C_6H_5NHC(CH_3)_2COOH$, F. 185°; **Nitril**, F. 94° (B. **39**, 989). β-**Anilidopropionsäureester**, $Kp._{18}$ 175°, aus β-Jodpropionsäureester (B. **29**, 514), β-Anilidofettsäuren entstehen auch durch Anlagerung von Anilin an Olefincarbonsäuren (B. **36**, 1262).

Dianilidoessigsäure $(C_6H_5NH)_2CHCOOH$, F. 88—93°, entsteht durch Einwirkung von Anilin auf Diacetylglyoxylsäure. Sie spaltet leicht 1 Mol. Anilin ab unter Bildung der Anilglyoxylsäure. Beim Erwärmen mit Anilin und Anilinchlorhydrat wird sie in die p,p-Diamidodiphenylessigsäure (s. d.) umgelagert (B. **41**, 3031, 4264).

Anilinabkömmlinge von Ketoncarbonsäuren. **Brenztraubensäureanilid** $CH_3.CO.CONHC_6H_5$, F. 104°. **Brenztraubensäureanilidchlorid** $CH_3.CO.CCl{:}NC_6H_5$, $Kp._{13}$ 136°, aus Phenylcarbylamin (S. 99) und Acetylchlorid (A. **270**, 299). **Anilbrenztraubensäure** $C_6H_5N{:}C\langle{}^{CH_3}_{CO_2H}$, F. 122° u. Z., entsteht aus Anilin und Brenztraubensäure in Aether (A. **263**, 126) und geht leicht in *Aniluvitoninsäure*, ein Chinolinderivat, über.

Acetessigsäureanilid $CH_3CO.CH_2CONHC_6H_5$, F. 85°, entsteht aus Acetessigester und Anilin bei 130°, es lässt sich durch conc. Schwefelsäure zu γ-*Methylcarbostyril* (s. d.), condensiren. **Anilacetessigester,** β-*Phenylimidobuttersäureester* $C_6H_5N{:}C\langle{}^{CH_2CO_2C_2H_5}_{CH_3}$ oder β-**Anilidocrotonsäureester,** $C_6H_5NHC\langle{}^{CHCO_2C_2H_5}_{CH_3}$, $Kp._{16}$ 165°, entsteht aus Anilin und Acetessigester bei gewöhnlicher Temperatur; er addirt Blausäure wie die Alkylidenaniline (S. 93), was für die Anil-Formel spricht (B. **35**, 2080). Durch Alkalien und

Säuren wird er in seine Generatoren gespalten. Er lässt sich durch Erhitzen unter gewöhnlichem Druck zu γ-*Oxychinaldin* (s. d.) und *Phenyllutidoncarbonsäure* (s. d.) condensiren (B. **20**, 947, 1398; **22**, 83). Aehnlich verhalten sich die Tolylamidoverbindungen (B. **21**, 523).

Anilinderivate der Kohlensäure.

Die zahlreichen hierher gehörigen Verbindungen werden in derselben Reihenfolge abgehandelt wie die Amin- und Alkylaminderivate der Kohlensäure, mit denen sie sich auf diese Weise am übersichtlichsten vergleichen lassen (s. Bd. I).

Carbanilsäure, *Phenylcarbaminsäure* ist in freiem Zustand nicht bekannt. In Form ihrer Salze erhält man sie durch Einwirkung von stark verd. Alkali- oder Erdalkalilaugen auf Phenylisocyanat (S. 106). Beim Ansäuern sogar durch Kohlensäure zerfallen die Salze sofort in CO_2 und Anilin (J. pr. Ch. [2] **73**, 177). Ihre Ester, die **Phenylurethane,** entstehen: 1. aus Anilin und Chlorkohlensäureestern (B. **18**, 978), 2. aus Carbanil und Alkoholen (B. **3**, 654). 3. Aus Harnstoffchloriden und Alkoholen (B. **24**, 2108). 4. aus Benzoylazid mit Alkoholen (vgl. Bd. I u. B. **29**, R. 181). **Methylester** $C_6H_5NH.CO_2CH_3$, F. 47°, geht mit Schwefelsäure in Amidosulfobenzoësäureester über(B. **18**, 980). **Aethylester,** F. 52°.

Harnstoffchloride entstehen aus secundären aromatischen Basen und Phosgen in Benzollösung (B. **23**, 424). **Phenylharnstoffchlorid** $C_6H_5NH.COCl$, F. 59°, und **-bromid** F. 67°, vgl. B. **28**, R. 777. **Methylphenylharnstoffchlorid** $(CH_3)(C_6H_5)N.COCl$, F. 88°, Kp. 280°. **Diphenylharnstoffchlorid** $(C_6H_5)_2N.COCl$, F. 85°. Mit Benzol und Aluminiumchlorid gehen sie in die Amide von Benzoësäure über (B. **20**, 2118; **24**, 2108), vgl. Synthesen der aromatischen Carbonsäuren. Mit Natrium in Aether entsteht aus **Di-p-tolylharnstoffchlorid,** F. 102°, ein tetrasubstituirtes Oxamid (S. 109) (B. **25**, 1819, 1825).

Phenylirte Harnstoffe. **Phenylharnstoff** $NH_2CONHC_6H_5$, F. 144°, entsteht 1. aus Cyansäure und Anilin durch Verdampfen einer Lösung von Anilinchlorhydrat mit Kaliumisocyanat (B. **9**, 820); 2. aus Ammoniak und *Carbanil* (S. 106).

Sym. Alkylphenylharnstoffe entstehen durch Einwirkung von Anilin auf Isocyansäureester oder von Phenylisocyanat (S. 106) auf Alkylamine. Sym. **Aethylphenylharnstoff** $C_2H_5NHCONHC_6H_5$, F. 99°.

Asym. Alkylphenylharnstoffe, aus Alkylanilinchlorhydrat und Kaliumisocyanat: **as-Aethylphenylharnstoff,** F. 62°.

Sym. **Diphenylharnstoff, Carbanilid** $CO(NHC_6H_5)_2$, F. 235°, Kp. 260°, entsteht 1. aus Phosgen und Anilin (B. **16**, 2301); 2. aus Phenylisocyanat und Anilin (A. **74**, 15); 3. aus s-Diphenylsulfoharnstoff mit Quecksilberoxyd oder alkoh. Kalilauge (A. **70**, 148); 4. aus Anilin und Harnstoff bei 170°; 5. aus Monophenylharnstoff und Anilin bei 190° (B. **9**, 820); 6. aus Diphenylcarbonat mit Anilin bei 170° (B. **18**, 516); 7. aus Oxanilid durch Erhitzen mit HgO (M. **25**, 375); 8. aus Phenylisocyanat und Wasser. Das Carbanilid bildet seideglänzende Nadeln, die leicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser löslich sind.

as-Diphenylharnstoff $NH_2CON(C_6H_5)_2$ F. 189°, zerfällt beim Erhitzen schliesslich in Diphenylamin und Cyansäure. Es entsteht aus Diphenylharnstoffchlorid mit alkohol. Ammoniak bei 100°.

Triphenylharnstoff $C_6H_5NH.CO.N(C_6H_5)_2$, F. 132°, und **Tetraphenylharnstoff** $(C_6H_5)_2N.CO.N(C_6H_5)_2$, F. 183°, sind ebenfalls aus Diphenylharnstoffchlorid erhalten worden (B. **37**, 963).

Cyclische Alkylenphenylharnstoffabkömmlinge (vgl. Bd. I): **Aethylenphenylharnstoff** s. B. **24**, 2192. **Trimethylenphenylharnstoff** (B. **23**, 1173). **Aethylencarbanilid** $CO\langle{}^{N(C_6H_5)CH_2}_{N(C_6H_5)CH_2}$, F. 183° (B. **20**, 784). **Trimethylencarbanilid**, F. 153° (B. **20**, 783).

Ureide der phenylirten Harnstoffe von Monocarbonsäuren. **Acetylphenylharnstoff** $CH_3CONH.CO.NHC_6H_5$, F. 183°, aus Phenylharnstoff mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid (B. **8**, 1181) und aus Phenylisocyanat und Acetchloramid (C. 1904 I, 241). **Acetylcarbanilid** $C_6H_5NH.CO.N(COCH_3)C_6H_5$, F. 115° (B. **17**, 2882).

Ureide von Oxysäuren. Glycolylphenylharnstoff, *Phenylhydantoïn*, F. 194°, aus Phenylglycin und Harnstoff bei 160°, sowie aus Chloracetylurethan mit Anilin (C. 1899 II, 420; J. pr. Ch. [2] **66**, 231; Homologe s. C. 1906 I, 461). **Diphenylhydantoïn**, F. 139° (B. **25**, 2274).

Phenylirte Pseudoharnstoffderivate entstehen aus phenylirten Cyanamiden (S. 108) mit Alkoholen und HCl, ähnlich wie die Imidoaether aus Nitrilen: **Methylphenylisoharnstoff** $C_6H_5NHC(OCH_3):NH$ s. C. 1901 II, 919. **Aethylphenylisoharnstoff** $C_6H_5NH.C(OC_2H_5):NH$, Kp.$_{19}$ 138°. **Aethylphenylmethylisoharnstoff** $C_6H_5N(CH_3).C(OC_2H_5):NH$, Kp.$_{21}$ 137° (B. **32**, 1494; **33**, 807). — **Aethyldiphenylisoharnstoff**, *Anilidophenylcarbaminsäureaethylaether* $C_6H_5N:C(OC_2H_5)NHC_6H_5$, Oel, Kp.$_{20}$ 200°. **Methylditolylisoharnstoff**, F. 48°, Kp.$_{11}$ 199°, entstehen aus den Carbodiphenylimiden (S. 108) mit Alkohol bei 180—190° oder besser mit Natriumalkoholaten, geben mit Salzsäure Additionsproducte, durch Säuren werden sie leicht gespalten, gegen Alkalien und Amine sind sie sehr beständig (C. 1899 I, 828).

Triphenylchlorcarbamidin, $ClC\langle{}^{NC_6H_5}_{N(C_6H_5)_2}$, F. 92°, entsteht durch Einwirkung von PCl_5 auf Triphenylharnstoff; liefert mit Na-Aethylat **Aethylisotriphenylharnstoff** $C_6H_5N:C(OC_2H_5)N(C_6H_5)_2$, F. 49° (B. **37**, 964).

Phenylirte Ureide der Kohlensäure. Phenylallophansäureester $C_6H_5NH.CO.NHCO_2C_2H_5$, F. 120° (J. pr. Ch. [2] **32**, 18). **Diphenylallophansäure** s. B. **4**, 246. Sym. **Phenylbiuret** $C_6H_5.N:(CONH_2)_2$, F. 192°, aus Phenylharnstoff und PCl_3. **as-Phenylbiuret** $C_6H_5NH.CONH.CO.NH_2$, F. 167° (A. **352**, 73). **Diphenylbiuret** $C_6H_5NH.CONH.CO.NHC_6H_5$, F. 210° (B. **4**, 265), durch Erhitzen von Phenylharnstoff mit überschüssigem Phosgen. **Triphenylbiuret**, F. 147° (B. **4**, 250).

Phenylirte Hydroxylamin- und Hydrazinderivate des Harnstoffs. Phenylhydroxylharnstoff $C_6H_5NH.CO.NHOH$ schmilzt bei 140° unter Zersetzung, entsteht aus Carbanil und Hydroxylaminchlorhydrat (A. **263**, 264).

Phenylsemicarbazid, *Phenylcarbaminsäurehydrazid* $C_6H_5NH.CO.NH.NH_2$, F. 120°, isomer mit Carbaminsäurephenylhydrazid (s. d.), entsteht: 1. aus seinem Acetylderivat, F. 169°, das sich beim Kochen von Benzazid mit Acethydrazid in Acetonlösung unter Stickstoffentwicklung bildet:

$$C_6H_5CON_3 + NH_2NH.COCH_3 = C_6H_5NH.CO.NHNH.COCH_3 + N_2;$$

2. durch Spaltung des Acetonphenylsemicarbazons $(CH_3)_2C:NNH.CO.NHC_6H_5$, das man leicht durch Erhitzen von Anilin mit Acetonsemicarbazon erhält (B. **38**, 831); 3. aus Phenylharnstoff mit Hydrazinhydrat. **Hydrazidicarbonanilid** $C_6H_5NH.CO.NHNH.CONHC_6H_5$, F. 245°, aus Phenylsemicarbazid durch Erhitzen, wird durch Salpetersäure zu **Azodicarbonanilid** $C_6H_5NHCO.N:N.CONHC_6H_5$, F. 183°, oxydirt. **Phenylcarbaminsäureazid** $C_6H_5NH.CON_3$, F. 104°, wird im Gegensatz zu anderen Carbonsäureaziden durch Wasser oder

Alkohol in Stickstoffwasserstoffsäure und Carbaminsäure bez. deren Ester gespalten (J. pr. Ch. [2] **58**, 205).

Phenylirte Abkömmlinge der Thiocarbaminsäuren und des Thioharnstoffs. **Phenylcarbaminsäurethiomethylester** $C_6H_5NH.COSCH_3$, F. 83°, und **Aethylester**, F. 74°, entstehen aus Diphenylamidinthioalkylen (S. 104) beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 180° (B. **15**, 339).

Phenylsulfurethan, *Xanthogenanilid, Thiocarbanilsäureaethylester* $C_6H_5NHCS.OC_2H_5$ oder $C_6H_5N:C(SH)OC_2H_5$, F. 71°, entsteht aus Phenylsenföl mit Alkohol bei 120° oder mit alkoh. Kali. Mit primären und secundären Basen setzt es sich zu Phenylsulfoharnstoffen um. Beim Destilliren zerfällt es in Phenylsenföl und Alkohol (B. **15**, 1307, 2164). Mit Ferridcyankalium alkalisch oxydirt geht es in *Aethoxysenföl* oder *Aethoxybenzothiazol* $C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C.OC_2H_5$ (s. d.) über. Es löst sich ähnlich den Phenylthioharnstoffen (s. u.) in Alkalien und bildet auch mit Silber, Quecksilber und Blei Metallverbindungen.

Phenylimidothiocarbonsäure $C_6H_5N:C\langle{}^{OH}_{SH}$ ist nicht bekannt, ihre Aether entstehen durch Einwirkung von Alkyljodiden auf die Metallverbindungen der Phenylsulfurethane oder auf die freien Phenylsulfurethane; ähnlich verhalten sich die Thioacetanilide (S. 98) und die Phenylsulfoharnstoffe (s. u.). Aethylmethylester $C_6H_5N:C\langle{}^{OC_2H_5}_{SCH_3}$, Kp. 260° u. Z., Diaethylester, F. 30° (A. **207**, 148).

Phenyldithiocarbaminsäure-Abkömmlinge. Die freie Säure zerfällt aus dem Kaliumsalz abgeschieden in Anilin und Schwefelkohlenstoff. Ihr Kaliumsalz $C_6H_5NHCSSK$ entsteht beim Kochen von xanthogensaurem Kalium mit Anilin. Es bildet goldgelbe Krystalle (B. **24**, 3022). Das Ammoniumsalz $C_6H_5NHCSSNH_4$ entsteht aus Anilin, Schwefelkohlenstoff und wässerigem Ammoniak (J. pr. Ch. [2] **65**, 369). Weitere Aryldithiocarbaminate s. B. **40**, 2970.

Phenyldithiocarbaminsäuremethylester, F. 87°, und **Phenyldithiourethan,** F. 60°, entstehen beim Erwärmen von Phenylsenföl mit Mercaptanen, Generatoren, in die sie sich beim Erhitzen auf höhere Temperaturen wieder spalten. Sie lösen sich in Alkalien. **Aethylphenyldithiourethan** $(C_2H_5)C_6H_5NCSSC_2H_5$, F. 68°, Kp. 310°, aus Diphenylpseudoaethylthioharnstoff (vgl. S. 104) mit CS_2 bei 160°. Diese Verbindung ist sehr beständig, löst sich nicht mehr in Alkalien und wird durch HgO oder alkalische Bleilösung nicht entschwefelt. Beim Erhitzen mit Methyljodid bilden die Phenyldithiourethane, ähnlich dem Phenylsulfurethan und Diphenylsulfoharnstoff Additionsproducte (B. **15**, 568, 1308).

Phenylthiuramsulfür $S(CSNHC_6H_5)_2$, F. 137° (B. **24**, 3023).

Methylphenylthiocarbaminsrechlorid $(CH_3)C_6H_5N.CSCl$, F. 35°, aus Methylanilin und Thiophosgen (B. **20**, 1631).

Phenylsulfoharnstoffe (I): **Phenylsulfoharnstoff,** *Sulfocarbanilamid* $NH_2CSNHC_6H_5$, F. 154°, aus Phenylsenföl und Ammoniak oder aus phenyldithiocarbaminsaurem Ammonium (s. o.) mit Bleicarbonat (J. pr. Ch. [2] **65**, 369). Durch Kochen mit Silbernitrat geht er in Phenylharnstoff (S. 101) über, mit HgO in Phenylcyanamid. Mit Brom in Chloroformlösung liefert der Phenylthioharnstoff, in der Pseudoform reagirend, das Bromid eines Disulfides $C_6H_5N:C(NH_2)SSC(NH_2):NC_6H_5$, F. 128° (B. **34**, 3130); mit Jodmethyl vereinigt er sich zum Jodhydrat des n-Phenylmethylpseudothioharnstoffs (S. 104); mit Essigsäureanhydrid entsteht zunächst der labile as-

Phenylacetylthioharnstoff $C_6H_5N(COCH_3)CSNH_2$, F. 145°, der sich schon beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in die sym. Form $C_6H_5.NH.CSNH COCH_3$, F. 171°, umlagert (C. 1902 I, 1300; 1908 I, 1541). Diese Reactionen sind von allgemeinerer Anwendbarkeit bei aromatischen Thioharnstoffen.

s-**Diphenylsulfoharnstoff**, *Sulfocarbanilid* $CS(NHC_6H_5)_2$, F. 151°, farblose glänzende Blättchen, die sich leicht in Alkohol lösen (B. **19**, 1821). Er entsteht 1. aus Phenylsenföl (S. 107) und Anilin in alkoholischer Lösung, 2. durch Kochen von Anilin und CS_2 unter Entziehung von H_2S. Die Bildung des Harnstoffs wird dabei durch Zusatz von Schwefel oder Wasserstoffsuperoxyd sehr begünstigt (B. **39**, 4369).

Reactionen des Sulfocarbanilids sind in grosser Zahl bekannt geworden: 1. Jod verwandelt es in Sulfocarbanil (S. 107) und α-Triphenylguanidin (S. 106). 2. Durch Kochen mit conc. Salzsäure wird es in Phenylsenföl und Anilin gespalten. Gemischte sym. Sulfocarbanilide, wie $C_6H_5NH.CSNH.C_6H_4C_2H_5$, liefern bei dieser Spaltung zwei verschiedene Senföle und zwei verschiedene Basen (B. **16**, 2016). 3. Durch Entschwefeln mit HgO geht es in den sym. Diphenylharnstoff (S. 101) über. 4. In Benzollösung entsteht mit HgO Carbodiphenylimid (S. 108). 5. Mit Ammoniak und PbO entsteht Diphenylguanidin, mit Anilin: Triphenylguanidin, mit Hydroxylamin: Oximidodiphenylharnstoff $(C_6H_5NH)_2C:NOH$, mit Hydrazinhydrat bei Gegenwart von Alkali: Amidodiphenylguanidin (S. 106) u. a. m.

Phenyl- und sym. Diphenylsulfoharnstoffe lösen sich in Alkalien zu Salzen, in denen das Metall am Schwefel steht (vgl. Thioacetanilid S. 98).

Ueber Alkylphenylsulfoharnstoffe s. B. **17**, 2088; **23**, 815; **26**, 1686. as-**Diphenylsulfoharnstoff**, F. 198°, aus Diphenylaminrhodanid (B. **26**, R. 607). **Triphenylthioharnstoff**, F. 152° (B. **17**, 2092). **Tetraphenylthioharnstoff** $(C_6H_5)_2N.CS.N(C_6H_5)_2$, F. 195°, entsteht durch Erhitzen von *Triphenylguanidin* (S. 106) mit CS_2 (B. **15**, 1530).

Phenylsulfhydantoïne. Während sich das früher für Thio- oder Sulfhydantoïn gehaltene Product als Pseudothiohydantoïn erwies, sind aromatische Phenylsulfhydantoïne bekannt geworden (B. **24**, 3278):

Phenyl-α-methylsulfhydantoïn $SC\begin{matrix}\diagup N(C_6H_5).CO \\ \diagdown NH\text{——}\dot{C}HCH_3\end{matrix}$ oder

$HSC\begin{matrix}\diagup N(C_6H_5).CO \\ \diagdown\!\!\!\diagdown N\text{———}\dot{C}HCH_3\end{matrix}$ F. 184°, aus Phenylsenföl und Alanin durch Zusammenschmelzen.

Phenylirte Pseudosulfoharnstoffderivate. Man erhält derartige Verbindungen z. B. aus Phenyl- und sym. Diphenylsulfoharnstoff durch Einwirkung von Alkyljodiden und Aetzkali oder besser beim Erwärmen mit Alkyljodiden oder -bromiden in alkoholischer Lösung (B. **25**, 48). In letzterem Fall entsteht das Jodhydrat einer Base, die mit Natriumcarbonatlösung abgeschieden wird und von neuem Halogenalkyl zu addiren vermag. Beim Erwärmen mit alkohol. Kali spalten die Imidophenylcarbaminsäurethioester Mercaptane ab.

n-**Phenylmethylpseudothioharnstoff**, *Imidophenylcarbaminsäurethiomethylester* $\begin{matrix}C_6H_5NH\diagdown \\ NH\diagup\!\!\!\diagup\end{matrix}CSCH_3$, F. 71°. Sym. **Diphenylpseudomethylthioharnstoff**, *Phenylimidophenylcarbaminsäurethiomethylester* $\begin{matrix}C_6H_5NH\diagdown \\ C_6H_5N\diagup\!\!\!\diagup\end{matrix}C.SCH_3$, F. 110°. Beide liefern beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure Phenylcarbaminsäurethiomethylester (S. 103), woraus die Stellung der Methylgruppe am Schwefel folgt. Mit alkohol. Ammoniak bei 120° entstehen Phenylguanidine (S. 105) und Mercaptan. Mit CS_2 erhitzt geht der Diphenylpseudomethyl-

thioharnstoff in Phenylsenföl (S. 107) und Phenyldithiocarbaminsäureester (S. 103) über (B. **15**, 343). Der Phenylpseudomethylthioharnstoff giebt mit Acetylchlorid wie der Phenylthioharnstoff (S. 103) ein as-Acetylderivat, F. 86°, das beim Erhitzen in die sym. Form übergeht (C. 1902 I, 1300).

Mit CH_2J_2, $CH_2Br.CH_2Br$, $CH_2Br.CH_2.CH_2Br$ liefert der Diphenylthioharnstoff cyclische Abkömmlinge des Pseudosulfoharnstoffs (B. **21**, 1872):

$$C_6H_5N{:}C\langle{}^{N(C_6H_5)}_{S\text{———}}\rangle CH_2 \quad C_6H_5N{:}C\langle{}^{N(C_6H_5).CH_2}_{S\text{———}\dot{C}H_2} \quad C_6H_5N{:}C\langle{}^{N(C_6H_5).CH_2}_{S\text{—}CH_2\text{—}\dot{C}H_2}$$

Der Aethylenabkömmling enthält den sog. Thiazolring, der Trimethylenabkömmling den nächst höheren, mit dem Thiazolring homologen Penthiazolring.

Triphenylpseudothioharnstoff $\genfrac{}{}{0pt}{}{(C_6H_5)_2N}{C_6H_5N}\rangle C.S.C_6H_5$, F. 185—188°, durch Umsetzung von Triphenylchlorcarbamidin (S. 102) mit Thiophenolnatrium (B. **36**, 965).

Pseudo-phenylthiohydantoinsäure $HN{:}C\langle{}^{NHC_6H_5}_{SCH_2CO_2H}$, F. 150° (vgl. C. 1898 II, 296), und **Pseudo-diphenylthiohydantoinsäure** $C_6H_5N{:}C\langle{}^{NHC_6H_5}_{SCH_2CO_2H}$ entstehen aus Phenyl- und Diphenylthioharnstoff mit Chloressigsäure. Durch Abspaltung von Wasser gehen diese Verbindungen in Pseudothiohydantoïne über:

Lab.-**Pseudo-phenylthiohydantoin** $HN{:}C\langle{}^{N(C_6H_5).CO}_{S\text{———}\dot{C}H_2}$, F. 148°, entsteht auch aus **Rhodanacetanilid** $CNS.CH_2CONHC_6H_5$, F. 91°, durch Erwärmen auf 100° und geht bei höherem Erhitzen in ein stabiles Isomeres $C_6H_5N{:}C\langle{}^{NH.CO}_{S\text{—}\dot{C}H_2}$, F. 178°, über; beim Kochen mit Salzsäure giebt letzteres unter intermediärer Aufspaltung zu Pseudophenylthiohydantoïnsäure ein Gemisch von Senfölessigsäure (Bd. I) und Phenylsenfölessigsäure $CO\langle{}^{N(C_6H_5).CO}_{S\text{———}\dot{C}H_2}$ (C. 1902 II, 792). Letztere entsteht auch durch Spaltung des **Pseudodiphenylthiohydantoïns** $C_6H_5N{:}C\langle{}^{N(C_6H_5).CO}_{S\text{———}\dot{C}H_2}$, F. 176°.

Hydroxylamin- und Hydrazinderivate der phenylirten Thioharnstoffe: **Phenylhydroxylthioharnstoff** $C_6H_5NHCSNHOH$, F. 106°, aus Hydroxylamin und Phenylsenföl, zersetzt sich leicht in Wasser, Schwefel und Phenylcyanamid (B. **24**, 378).

Phenylthiosemicarbazid, *Phenylthiocarbaminsäurehydrazid* $C_6H_5NH.CS.NH.NH_2$, F. 140° u. Z., entsteht aus Phenylsenföl und Hydrazinhydrat, sowie aus Diphenylsulfoharnstoff mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung (B. **33**, 1058). Es setzt sich mit Aldehyden unter Bildung von Phenylthiosemicarbazonen um. Seine Acylderivate liefern unter Wasserabspaltung leicht Thiobiazoline (s. d.); ein eigenthümliches Verhalten zeigt das Benzoylderivat, indem es durch H_2O-Abspaltung mittelst Acetylchlorid ein Phenylimidophenylthiobiazolin, mittelst Benzoylchlorid aber ein Diphenyltriazolmercaptan (s. Triazole) liefert (B. **29**, 2914):

$$C_6H_5N{:}C\langle{}^{NH\text{—}N}_{S\text{——}\ddot{C}.C_6H_5} \leftarrow C_6H_5NH.CS.NHNH.COC_6H_5 \rightarrow C_6H_5N\langle{}^{C(C_6H_5){:}N}_{HSC\text{———}\dot{N}}$$

Phenylirte Guanidinderivate; Phenylguanidin $NH{:}C\langle{}^{NHC_6H_5}_{NH_2}$, F. 60°, entsteht aus Cyanamid und Anilinchlorhydrat. Analog erhält man das

Diphenylguanidin, *Melanilin* $NH:C(NHC_6H_5)_2$, F. 147°, aus Cyananilid (S. 108) und Anilinchlorhydrat, also auch durch Einwirkung von Chlorcyan auf trockenes Anilin. Beide sind wie das Guanidin selbst einsäurige Basen. Durch CS_2 wird das Diphenylguanidin in Diphenylsulfoharnstoff und Rhodanwasserstoff zersetzt.

α-**Triphenylguanidin** $C_6H_5N:C(NHC_6H_5)_2$, F. 143°, entsteht beim Erhitzen von Diphenylharnstoff oder Diphenylsulfoharnstoff für sich oder mit Kupfer auf 140°, ferner durch Erwärmen der alkoh. Lösung von Diphenylsulfoharnstoff und Anilin mit $Pb(OH)_2$ (C. 1902 II, 795) oder HgO, oder durch Kochen derselben mit Jodlösung. CS_2 spaltet es in Diphenylsulfoharnstoff und Phenylsenföl (S. 107).

β-**Triphenylguanidin** $NH:C\langle{}^{N(C_6H_5)_2}_{NHC_6H_5}$, F. 131°, ist durch Erhitzen von Cyananilid mit Diphenylaminchlorhydrat erhalten worden. CS_2 spaltet es in Diphenylamin, Phenylsenföl und Rhodanwasserstoff.

Sym. **Tetraphenylguanidin** $NH:C[N(C_6H_5)_2]_2$, F. 130°, entsteht durch Einwirkung von CNCl auf Diphenylamin bei 170°.

as-**Tetraphenylguanidin** $C_6H_5N:C\langle{}^{N(C_6H_5)_2}_{NHC_6H_5}$, F. 140°, und **Pentaphenylguanidin** $C_6H_5N:C[(NC_6H_5)_2]_2$, F. 179°, werden durch Umsetzung von Anilin resp. Diphenylamin mit Triphenylchlorcarbamidin (S. 102) erhalten (B. **36**, 964).

Amidodiphenylguanidin $C_6H_5N:C(NHC_6H_5)NH.NH_2$, F. 99°, entsteht aus Diphenylthioharnstoff mit Hydrazinhydrat in alkoholisch-alkalischer Lösung (während ohne Alkali Phenylthiosemicarbazid entsteht); es ist eine starke Base, mit Anilinen liefert es Additionsproducte, mit Carbonsäuren und mit salpetriger Säure condensirt es sich zu Triazol- bez. Tetrazolderivaten (B. **33**, 1058; **35**, 1710, 1716).

Diphenyloxyguanidin, *Oximidodiphenylharnstoff* $HON:C(NHC_6H_5)_2$, F. 151°, aus Diphenylthioharnstoff mit alkoholischer Hydroxylaminlösung und PbO (B. **32**, 2238).

Phenylbiguanide: α-**Phenylbiguanid** ${}^{NH}_{NH_2}\rangle C.NH.C\langle{}^{NH}_{NHC_6H_5}$, Chlorhydrat F. 237°, entsteht beim Erhitzen von Anilinchlorhydrat mit Dicyandiamid (C. 1905 I, 730; II, 1530). α-**Diphenylbiguanid** ${}^{NH}_{NH_2}\rangle C.NH.C\langle{}^{NC_6H_5}_{NHC_6H_5}$ F. 167°, aus Sulfocarbanilid und Guanidin s. A. **310**, 335; B. **34**, 2594.

Phenylirte Nitrile und Imide der Kohlensäure:

Phenylisocyanat, *Carbanil* $C_6H_5N:CO$, Kp. 166°, beissend riechende Flüssigkeit, entsteht: 1. durch Destillation von Oxanilid oder 2. von Carbanilsäureestern mit P_2O_5 (B. **25**, 2578 Anm.); ferner 3. aus Diazobenzolsalzen (S. 132) durch Einwirkung von Kaliumcyanat und Kupfer (B. **25**, 1086); 4. aus Phenylsenföl $C_6H_5.N:CS$ beim Erhitzen mit HgO auf 170° (B. **23**, 1536); 5. durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Benzhydroxamsäure (s. d.) in Benzollösung (C. 1907 I, 633); 6. durch Erwärmen von Benzoylazid (s. d.) oder Benzoylchlorid und Natriumazid in indifferenten Lösungsmitteln (B. **42**, 3133, 3359); 7. durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Monophenylharnstoff bei Gegenwart überschüssiger Salzsäure (C. 1906 II, 510); 8. durch Einwirkung von Phosgen auf Anilin bez. dessen Chlorhydrat; 9. In geringer Menge konnte Phenylisocyanat beim Erhitzen wässeriger Lösungen von Benzoylchloramidkalium und dibenzhydroxamsauren Kalium nachgewiesen werden (J. pr. Ch. [**72**], 306). Nach den Methoden 6, 7 und 8 sind auch eine Reihe substituirter Carbanile dargestellt worden (C. 1900 I, 30; 1902 II, 554).

Das Carbanil verhält sich ganz ähnlich wie die Isocyansäurealkylester: Mit Wasser geht es in Diphenylharnstoff (S. 101), mit Alkalien in die Salze der Phenylcarbaminsäure über (J. pr. Ch. [2] **73**, 177). Mit Alkoholen und Phenolen verbindet es sich zu Carbanilsäureestern, eine Reaction, die zum Nachweis der *alkoholischen Hydroxyle* dienen kann (B. **18**, 2428, 2606). Aehnlich reagirt es mit der SH-Gruppe, sowie auch mit der Hydroxylgruppe der Aldoxime und Ketoxime. Mit der Gruppe C:O und der Gruppe C:S reagirt das Carbanil nicht (B. **25**, 2578); dagegen vereinigt es sich mit 1,3-Dicarbonylverbindungen wie Acetylaceton, Acetessigester, Malonsäureester etc. bei Gegenwart geringer Mengen Alkali zu C-Carbanilidoderivaten z. B, $C_6H_5NHCOCH(COCH_3)CO_2R$, die im Gegensatz zu den O-Carbanilidoderivaten saure Natur besitzen und die Eisenchloridreaction zeigen (B. **37**, 4627).

Mit NH_3 entsteht Phenylharnstoff (S. 101). Mit Diazoamidoverbindungen $C_6H_5N_2NHR'$ entstehen gemischte Harnstoffe, in denen der Wasserstoff der NH-Gruppe durch den Rest $-CONHC_6H_5$ vertreten ist (S. 135 u. B. **22**, 3109). Einwirkung auf Dicarbonsäuren s. C. 1900 I, 1017; auf Oxysäuren C. 1903 I, 564.

Alle diese Phenylcyanatreactionen, falls sie bei Abwesenheit eines Lösungsmittels erfolgen, finden meist in normaler Weise ohne Umlagerungen statt und eignen sich daher zu *Constitutionsbestimmungen* (B. **23**, 2179; vgl. auch B. **33**, 2002; **37**, 4632; **38**, 22).

Durch Erhitzen von Carbanil mit Benzol und Al_2Cl_6 entsteht Benzoylanilid (s. Synthesen der Benzoësäure und ihrer Homologen).

o-,m-,p-**Tolylisocyanat** $CH_3C_6H_4N:CO$, F. 186°, 183°, 187°, nach Methode 7.

Triphenylisocyanurat $C_3O_3(NC_6H_5)_3$, F. 275°, entsteht 1. durch Polymerisation aus Carbanil beim Erhitzen mit Kaliumacetat (B. **18**, 3225); 2. durch Einwirkung von conc. Salzsäure bei 150° auf Triphenylisomelamin (S. 109).

Triphenylcyanurat $C_3N_3(OC_6H_5)_3$, F. 224°, wird durch Einwirkung von Cyan- oder Cyanurchlorid auf Phenolnatrium erhalten.

Isocyanphenylchlorid, *Phenylimidocarbonylchlorid* $C_6H_5N:CCl_2$, Kp. 209° (corr.), farbloses, stechend riechendes Oel, das aus Phenylisocyanid (S. 99) und Chlor in Chloroformlösung, sowie aus Phenylsenföl und Chlor (B. **26**, 2870) entsteht und mit Anilin in α-Triphenylguanidin übergeht (A. **270**, 282).

Rhodanphenyl $C_6H_5S.CN$, Kp. 131°, ist isomer mit Phenylsenföl und dem *Methenylamidothiophenol* $C_6H_4\langle{}^{S}_{N}\rangle CH$ (s. Amidothiophenole). Es entsteht durch Einwirkung 1. von Rhodanwasserstoffsäure auf Diazobenzolsulfat (S. 132); 2. von Cyanchlorid auf Thiophenolblei. Es verhält sich ähnlich wie die Alkylrhodanester.

Phenylsenföl, *Sulfcarbanil, Isothiocyansäure-phenylester* $C_6H_5N:CS$, Kp. 222°, ist eine farblose, senfölartig riechende Flüssigkeit. Es entsteht aus Diphenylsulfoharnstoff (S. 104) durch Abspaltung von Anilin mittelst heisser Schwefelsäure, oder conc. Salzsäure, oder am besten mit conc. Phosphorsäure (B. **15**, 986); 2. neben Triphenylguanidin (S. 106) aus Diphenylsulfoharnstoff mit alkohol. Jodlösung; 3. durch Einwirkung von Thiophosgen auf Anilin; 4. durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenylsulfoharnstoff (C. 1906 II, 510).

Beim Erhitzen mit Kupfer oder mit Zinkstaub wird es in Benzonitril verwandelt, indem das zunächst entstehende Phenylisonitril (S. 99) sich bei der Reactionstemperatur in Benzonitril umlagert. Mit wasserfreien Al-

koholen auf 120° erhitzt, oder durch alkoh. Kalilösung geht es in Phenylsulfurethane (S. 103) über (C. 1900 I, 289); mit Ammoniak, Anilin, Hydrazin, Hydroxylamin in Phenylsulfoharnstoffe (S. 103), mit Chlor in Isocyanphenylchlorid (s. o.). Mit Na-Malonsäureester verbindet es sich zum Thiocarbanilinomalonsäureester $C_6H_5NHCS.CH(CO_2C_2H_5)_2$ (C. 1908 I, 1929). Mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, Phenolaethern und Thiophenolaethern vereinigt sich das Phenylsenföl unter dem Einfluss von Aluminiumchlorid zu Thioaniliden von Carbonsäuren (J. pr. Ch. [2] **59**, 572). Mit Alkylmagnesiumjodiden (Bd. I) verbindet sich Phenylsenföl zu Salzen, die beim Zerlegen mit Säuren Thioanilide von Fettsäuren liefern z. B. $C_6H_5.NCS \xrightarrow{CH_3MgJ} C_6H_5NH.CS.CH_3$ (B. **36**, 585). Durch Reduction mit Zink und Salzsäure wird Phenylsenföl in Anilin und Thioformaldehyd, durch Aluminiumamalgam jedoch in Sulfocarbanilid und Methylmercaptan zerlegt (B. **34**, 2033).

Phenylirte Cyanamidderivate (vgl. Cyanamid Bd. I): **Phenylcyanamid,** *Cyananilid* $C_6H_5NHCN + \frac{1}{2}H_2O$, F. 47°, verliert im Exsiccator das Krystallwasser, wird flüssig und bildet an feuchter Luft wieder das Hydrat. Bei längerem Stehen oder Erhitzen polymerisirt es sich zu Triphenylisomelamin. Es entsteht, 1. wenn man Chlorcyan in eine ätherische Anilinlösung leitet, 2. durch Erhitzen von Phenylsulfoharnstoff (S. 103) mit HgO oder Bleiacetat und Alkali (B. **18**, 3220). Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether und verbindet sich mit H_2S wieder zu Phenylsulfoharnstoff. Substituirte Cyananilide s. C. 1905 I, 441; 1907 I, 543.

Phenylmethylcyanamid $C_6H_5N(CH_3)CN$, F. 30°, entsteht aus Cyananilid, JCH_3 und $NaOC_2H_5$ (B. **33**, 1383), aus Mono- und auch aus Dimethylanilin mit Bromcyan; auf letzterem Wege: Einwirkung von Dialkylanilinen auf Bromcyan, sind auch eine Anzahl homologer Phenylalkylcyanamide erhalten worden (B. **33**, 2728; **35**, 1279).

Diphenylcyanamid $(C_6H_5)_2N.CN$, F. 73°, aus as-Diphenylthioharnstoff (S. 104) mit ammoniakalischer Silberlösung (B. **26**, R. 607).

Carbodiphenylimid $C_6H_5N:C:NC_6H_5$, dicke Flüssigkeit, $Kp._{30}$ 218°. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck lagert sich das Carbodiphenylimid zum Theil in eine polymere, bei 161° schmelzende Modification um, die das dreifache Moleculargewicht besitzt (B. **28**, 1004; vgl. B. **29**, 270). Carbodiphenylimid entsteht: 1. durch Einwirkung von HgO auf eine Lösung von sym. Diphenylsulfoharnstoff (S. 104) in Benzol, 2. durch Destillation von α-Triphenylguanidin (S. 106), 3. durch Erhitzen von Phenylisocyanat auf 180° unter Abspaltung von CO_2 (B. **41**, 1125). Mit Wasser verbindet es sich zu sym. Diphenylharnstoff, mit H_2S zu sym. Diphenylsulfoharnstoff, mit Anilin zu α-Triphenylguanidin (vgl. auch o-Phenylendiamin S. 117), mit Phenol zum Diphenylisoharnstoffphenylaether (C. 1909 II, 426). Beim Einleiten von HCl in die benzolische Lösung von Carbodiphenylimid entstehen die Verbindungen: $C_6H_5N:CCl.NHC_6H_5$ und $C_6H_5NH.CCl_2.NHC_6H_5$ (B. **28**, R. 778); mit Malonester und ähnlichen Verbindungen vereinigt sich das Carbodiphenylimid zu Körpern wie $C_6H_5NH.C(NC_6H_5).CH(CO_2C_2H_5)_2$ (B. **32**, 3176). Auch Fettsäuren und Thiofettsäuren vereinigen sich mit Carbodiphenylimid zu Verbindungen wie *Acetyldiphenylharnstoff, Acetyldiphenylthioharnstoff* (J. pr. Ch. [2] **64**, 261). Mit Alkylmagnesiumjodiden entstehen Mg-haltige Verbindungen, welche beim Zerlegen mit Säuren Diphenylamidine (S. 99) liefern.

Carbodi-p-tolylimid $(C_7H_7N)_2C$, F. 57—59°.

Triphenylmelamin, *Triphenylcyanurtriamid* $C_6H_5N:C\begin{matrix}\diagup NH.C(NHC_6H_5)\diagdown \\ \diagdown NH.C(NHC_6H_5)\diagup\end{matrix}NH$, F. 228°, entsteht durch Einwirkung von Cyanurchlorid auf Anilin oder durch

Erhitzen von Trithiocyanursäuremethylester mit Anilin auf 250—300° (B. **18**, 3218).

Hexaphenylmelamin $C_3N_3[N(C_6H_5)_2]_3$, F. 300°, aus Cyanurchlorid und Diphenylamin.

Triphenylisomelamin $NH{:}C\langle{}^{N(C_6H_5).C(NH)}_{N(C_6H_5).C(NH)}\rangle NC_6H_5$, F. 185°, entsteht durch Polymerisation von Phenylcyanamid (S. 108), ferner durch Einwirkung von Bromcyan auf Anilin. Durch Erwärmen mit Salzsäure werden in ihm schrittweise die NH-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt unter schliesslicher Bildung von Isocyanursäure-triphenylester (S. 107) (B. **18**, 3225).

Ausser dem normalen und dem Isotriphenylmelamin sind noch asymm. Triphenylmelamine bekannt (B. **18**. 228).

Anilide der Dicarbonsäuren.

Die Oxalsäure und ihre Homologen, sowie die ungesättigten Dicarbonsäuren bilden Anilsäuren und Dianilide, entsprechend den Aminsäuren und Diamiden. Diejenigen Dicarbonsäuren, welche Anhydride zu bilden vermögen, geben ausserdem Anile oder Phenylimide, entsprechend den Imiden.

Die Anilsäuren erhält man 1. durch theilweise Spaltung der Dianilide, 2. durch Vermischen der Aether- oder Chloroformlösungen der Anhydride mit Anilin (B. **20**, 3214), 3. aus den Anilen durch Aufspaltung. Aus den Anilsäuren werden durch Behandlung mit PCl_5 (B. **21**, 957), oder Acetylchlorid die Anile zurückgebildet, die auch beim Erhitzen der Säuren oder Anhydride mit Anilin auftreten. Eine grössere Anzahl dieser Verbindungen sind im ersten Theil im Anschluss an die betreffenden Säuren erwähnt worden.

Phenylaminabkömmlinge der Oxalsäure. Oxanilsäure $C_6H_5NH.CO.CO_2H$, F. 150° (über eine isomere Oxanilsäure, F. 210°, s. A. **270**, 295) entsteht beim Erhitzen von Oxalsäure mit Anilin (B. **23**, 1820), aus Oxanilid mit alkohol. Kali, aus Citraconanilsäure durch Oxydation mit MnO_4K (B. **23**, 747). **Methylester**, F. 114°, (A. **254**. 10). **Aethylester**, F. 66°. **Chlorid**, F. 82° (B. **23**, 1823).

Oxanilsäurenitril, *Cyanformanilid* $C_6H_5NHCOCN$, F. 120°, entsteht durch Addition von Blausäure an Phenylisocyanat. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zerfällt es wieder in seine Componenten. Durch vorsichtige Verseifung geht es in **Phenyloxamid** $C_6H_5NHCOCONH_2$, F. 224°, durch Anlagerung von H_2S in **Oxanilsäurethioamid** $C_6H_5NHCOCSNH_2$, F. 176°, über (B. **38**. 2977).

Oxanilid $(CONHC_6H_5)_2$, F. 245°, wird auch aus dem isomeren **Glyoxim-N-phenylaether** $C_6H_5N\overset{}{\underset{O}{\diagdown\!\diagup}}CH{-}CH\overset{}{\underset{O}{\diagdown\!\diagup}}NC_6H_5$, F. 183° u. Z., durch Umlagerung mittelst Eisessig und Essigsäureanhydrid erhalten. Letzterer entsteht 1. aus Nitrosobenzol mit Diazomethan, 2. aus β-Phenylhydroxylamin mit Glyoxal sowie auch mit Formaldehyd (S. 80 u. B. **30**, 2871; **35**, 1883).

Eine Anzahl geschwefelter Abkömmlinge der Oxanilsäure werden durch Einwirkung von P_2S_5 auf die entsprechenden Verbindungen der Oxalsäure erhalten. Sie zeichnen sich durch ihre intensiv gelbe bis gelbrote Farbe aus (B. **37**, 3708).

Thiooxanilsäure $C_6H_5NHCSCOOH$, F. 102°. **Thiooxanilid** $C_6H_5NHCS.CO NHC_6H_5$, F. 145°. Beide Verbindungen lassen sich leicht in Derivate des Benzothiazols (s. d.) überführen. **Thiooxanilsäurethioamid** $C_6H_5NHCS.CS NH_2$, F. 98°. **Dithiooxanilid** $(CSNHC_6H_5)_2$, F. 134°, entsteht auch durch Einwirkung von H_2S auf Oxanilidchlorid (C. 1902 II, 121).

Tetra-p-tolyloxamid $[CON[4](C_6H_4[1]CH_3)_2]_2$, F. 127°, aus p-Ditolylharnstoffchlorid (S. 101).

Oxaniliddioxim $[C:(NOH)(NHC_6H_5)]_2$, F. 215° u. Z.. entsteht aus *Dibromglyoximperoxyd.* **Halborthooxalsäuredianilidomethylester** $CO_2CH_3.C(NHC_6H_5]_2OCH_3$ und **Phenylimidooxalsäuredimethylester** $CO_2CH_3.C:NC_6H_5(OCH_3)$, F. 111°, entstehen aus Dichloroxalsäureester (B. **28**, 60) und Anilin. **Phenyloxaminsäurediphenylamidin** $C_6H_5NHCO.C\langle{}^{NHC_6H_5}_{NC_6H_5}$, F. 134°, aus Halborthooxalester und aus *Oxanildichloridsäureaethylester* (A. **184**, 268). Das entsprechende Nitril, *Carbodiphenylimidhydrocyanid* $NC.C(NHC_6H_5):NC_6H_5$, welches aus Carbodiphenylimid (S. 108) durch Vereinigung mit Blausäure entsteht, liefert mit gelbem Schwefelammon ein Thiamid $NH_2CS.C(NHC_6H_5):NC_6H_5$, das sich leicht in *Isatinanilid* und *Indigo* überführen lässt.

o-**Nitrooxanilsäure**, F. 112°. o-**Dinitroxanilid** s. A. **209**, 369.

Malonanilsäure $C_6H_5NHCOCH_2CO_2H$ schmilzt bei 132° unter Zersetzung in CO_2 und Acetanilid. Sie entsteht auch durch eine eigenthümliche Umlagerung von acetylphenylcarbaminsaurem Natrium aus Natriumacetanilid mit CO_2, beim Erhitzen auf 140° (B. **18**, 1359). Mit PCl_5 bildet sie *Trichlorchinolin* (B. **18**, 2975). **Malonanilid** $CH_2(CONHC_6H_5)_2$, F. 223° (B. **17**, 135, 235). **Malonsäuremethylanilid** (B. **31**, 1826). **Dithiomalonanilid** $CH_2(CSNHC_6H_5)_2$, F. 149°, aus Malonanilid mit P_2S_5 (B. **39**, 3300).

Succinanilsäure, Succinanil s. Bd. I: Succinimid.

Fumaranilsäure, Fumaranilsäurechlorid, Fumarsäuredianilid, Maleïnanilsäure, Maleïnanil, Dichlormaleïnanil, Dichlormaleïnanildichlorid, Dichlormaleïnanildimethylester, Dichlormaleïnimidanil, Dichlormaleïndianil, Citraconanilsre, Citraconanil, Itaconanilsre, s. Bd. I bei den entsprechenden Carbonsäuren.

Anilidodicarbonsäuren: Anilidomalonsäure $C_6H_5NH.CH(COOH)_2$ schmilzt bei 119° unter CO_2-Abspaltung und Bildung von Phenylglycin (S. 99). Ihre Ester (Methyl-, F. 68°, Aethyl-, F. 45°) entstehen aus den Brommalonestern mit Anilin und verhalten sich wie die Malonester, indem sie am C-Atom alkylirt werden können, sich an αβ-Olefincarbonsäureester addiren u. s. w. (s. Bd. I).

Durch Erhitzen auf 260—265° werden sie zu *Indoxylsäureester* condensirt, welche leicht in Indigo überführbar sind (B. **35**, 511). Einwirkung von salpetriger Säure, s. C. 1902 II, 1318.

Phenylasparaginanilsäure, Phenylasparaginanil; β-Anilidobrenzweinsäure; Pseudoitaconanilsäure s. Amidobernsteinsäuren Bd. I.

Phenylirte Ureide von Dicarbonsäuren: Phenylparabansäure $CO\langle{}^{N(C_6H_5)-CO}_{NH\text{------}CO}$, F. 208° und **Diphenylparabansäure**, F. 204°, entstehen aus den entsprechenden Carbamiden mit Aethoxalsäurechlorid (J. pr. Ch. [2] **32**, 20).

Diphenylmalonylharnstoff, *Diphenylbarbitursäure* $CO\langle{}^{N(C_6H_5).CO}_{N(C_6H_5).CO}\rangle CH_2$, F. 238°, entsteht durch Einwirkung von Malonylchlorid auf Carbanilid.

Wie aus dem Malonylharnstoff die Harnsäure (Bd. I), so wird aus dem Diphenylmalonylharnstoff über die **Diphenylviolursäure**, F. 227°, das **Diphenyluramil**, F. 195°, und die **Diphenyl-ψ-harnsäure**, F. 217°, die 1,3-**Diphenylharnsäure**, F. über 300°, erhalten (C. 1907 II, 1065).

Substitutionsproducte des Anilins. Von den Substitutionsproducten der primären Phenylamine beanspruchen nur die Anilinabkömmlinge eine grössere Bedeutung, da an ihnen die Gesetzmässigkeiten der Substitution von aromatischen Amidoverbindungen beobachtet wurden und sie Zwischenglieder bei zahlreichen Constitutionsbestimmungen sind.

Halogenaniline. Bildungsweisen. 1. Das Anilin unterliegt, wie das Phenol, weit leichter der Substitution als das Benzol. Lässt man auf die wässerige Lösung von Anilinsalzen Chlor- oder Bromwasser einwirken, so treten die Halogenatome in [2,4,6]-Stellung. Ueber die der Substitution voraufgehenden, additionellen Zwischenproducte s. A. **346**, 128; B. **38**. 2159.

Geht man vom Acetanilid (S. 97) aus, so erhält man durch Cl und Br zunächst p- und o-Monosubstitutionsproducte, letztere werden sogleich in o,p-Disubstitutionsproducte umgewandelt. Wahrscheinlich entstehen dabei zunächst Stickstoffchloride (S. 96), welche dann in kernsubstituirte Anilide umgelagert werden (C. 1900 I, 179). Lässt man dagegen Cl und Br bei Gegenwart von conc. Schwefelsäure auf Anilin einwirken, so entstehen m-Verbindungen. Durch die Verbindung mit den starken Säuren wird der Character der Amidogruppe negativ (B. **22**, 2903); vgl. übrigens die Substitutionsregel S. 76. Ueber die weitere Substituirung von meta-substituirten Anilinen s. B. **15**, 1328; C. 1899 II, 1049.

Jod vermag die Aniline direct zu substituiren, da die entstehende HJ-Säure durch überschüssiges Anilin gebunden wird:

$$2C_6H_5.NH_2 + J_2 = C_6H_4J.NH_2 + C_6H_5.NH_2.HJ.$$

2. Glatt gewinnt man die Monohalogenaniline aus den Monohalogennitroverbindungen, die ihrerseits aus den Nitroamidoverbindungen erhalten werden. Die Uebergänge vermitteln die Diazoverbindungen.

Das p-Chloranilin ist eine stärkere Basis als die o- und die m-Verbindung (B. **10**, 974). p-Chloranilin wird auch durch Reduction von Nitrobenzol in stark salzsaurer Lösung erhalten, wobei sich vielleicht zunächst $C_6H_5.NHCl$ bildet, welches sich in p-Chloranilin umlagert (vgl. S. 96 u. B. **29**, 1895; C. 1904 II, 95; 1907 I, 463).

	[1,2]-, o-		[1,3]-, m-		[1,4]-, p-		
	F.	Kp.	F.	Kp.	F.	Kp.	
$FlC_6H_4NH_2$	—	—	—	—	flüssig	188°	(A. **243**, 222)
$ClC_6H_4NH_2$	flüssig	207°	flüssig	230°	70°	230°	(A. **176**, 27)
$BrC_6H_4NH_2$	31°	229°	18°	251°	66°	zers.	(B. **8**, 364)
$JC_6H_4NH_2$	56°	—	27°	—	63°	—	(B. **17**, 487)

Von den höheren Halogensubstitutionsproducten des Anilins seien die folgenden erwähnt: Aus Acetanilid entstehen:

α-[$1NH_2$,2,4]-**Dichloranilin**, F. 63°, Kp. 245° (B. **7**, 1602).
α-[$1NH_2$,2,4]-**Dibromanilin**, F. 79° (A. **121**, 266).

Aus den entsprechenden Nitroverbindungen wurden erhalten:

β-[1,4,$2NH_2$]-**Dichloranilin**, F. 54°, Kp. 250° (A. **196**, 215).
β-[1,4,$2NH_2$]-**Dibromanilin**, F. 51° (A. **165**, 180).
[$1NH_2$,2,6]-**Dijodanilin**, F. 122° (C. 1904 II, 319).
[$1NH_2$,2,4]-**Dijodanilin**, F. 96° (C. 1904 II, 590).

Aus Anilin entstehen mit Cl und Br:

[$1NH_2$,2,4,6]-**Trichloranilin**, F. 77°, Kp. 262° (J. pr. Ch. [2] **16**, 449; B. **27**, 3151).
[$1NH_2$,2,4,6]-**Tribromanilin**, F. 119° (B. **16**, 635).
[$1NH_2$,3,4,5]-**Tribromanilin**, F. 118—119° (C. 1898 I, 939).
[$1NH_2$,2,4,6]-**Trijodanilin**, F. 184° (C. 1910 I, 526),

Man kann die 5 Benzolwasserstoffatome des Anilins durch Chlor oder Brom substituiren:

Pentachloranilin, F. 232°. **Pentabromanilin**, F. 222°. Eliminirt man mittelst der Diazoverbindungen (S. 129) die Amidogruppe, so erhält man Halogenbenzole.

Di-, Tri- und **Tetrajodaniline** und deren Umwandlungsproducte s. B. **34**, 3343.

Weitere Halogenaniline s. C. 1907 II, 1784; A. **346**, 160.

Nitraniline $NO_2C_6H_4NH_2$ sind isomer mit der Diazobenzolsäure C_6H_5 $NHNO_2$ (S. 120). Anilin wird von Salpetersäure heftig angegriffen und leicht verharzt. 1. Um Mono- und Disubstitutionsproducte zu erhalten, nitrirt man Acetanilid (S. 97). Durch die Acetylgruppe wird die Amidogruppe geschützt, es entstehen zunächst p- und o-Nitracetanilid, und zwar bei Verwendung überschüssiger Salpetersäure hauptsächlich die p-Verbindung, während man mit der berechneten Menge NO_3H in Eisessig unter Zusatz von Essigsäureanhydrid in vorwiegendem Maasse das o-Nitroacetanilid erhält (B. **39**, 3903). Nitrirt man aber Anilin bei Gegenwart von conc. Schwefelsäure in der Kälte, so entsteht neben Para- und Orthonitranilin auch Metanitranilin (B. **10**, 1716; **17**, 261), und zwar um so reichlicher, je mehr Schwefelsäure zugegen (S. 111). Es findet hierbei eine Bindung der Amidogruppe und gleichsam Umwandlung in eine saure Gruppe statt, wodurch Metasubstitution hervorgerufen wird (vgl. Substitutionsregel S. 76). Man trennt die drei Isomeren durch ihre verschiedene Basicität; beim Neutralisiren ihrer sauren Lösung fällt erst o-, dann p-, dann m-Nitranilin (B. **28**, 1954). In ähnlicher Weise können auch die Nitroacetanilide getrennt werden (B. **39**, 3903).

2. Die Nitraniline können durch Erhitzen der Halogennitrobenzole mit alkoholischem Ammoniak auf 150—180° erhalten werden; ferner durch Erhitzen der Nitrophenolaether, wie $C_6H_4(NO_2).O.C_2H_5$, mit wässerigem Ammoniak. In beiden Fällen reagiren nur die Para- und Ortho-, nicht aber die Metaderivate.

3. Durch Einwirkung einer alkoholisch-alkalischen Hydroxylaminlösung auf Meta-Dinitroverbindungen gelingt die directe Einführung einer Amidogruppe in o- bez. p-Stellung zu den vorhandenen Nitrogruppen (B. **39**, 2533).

4. Durch theilweise Reduction von Polynitroverbindungen (S. 82).

5. Durch Erhitzen von Nitroamidobenzolsulfosäuren mit Salzsäure auf 170° (B. **18**, 294; C. 1905 I, 416).

6. o- und p-Nitranilin entstehen durch Umlagerung von Diazobenzolsäure (S. 120):

[1,2]-, o-**Nitranilin**, F. 71°; Acetv. F. 92°. o-**Nitrodimethylanilin** s. B. **32**, 1066.
[1,3]-, m-**Nitranilin**, F. 114°; „ F. 142°.
[1,4]-, p-**Nitranilin**, F. 147°; „ F. 207°.

Die Nitroaniline verknüpfen die Diamido- und Dinitrobenzole mit den Nitrohalogen-, Amidohalogen- und Dihalogenbenzolen:

$$C_6H_4\langle{}^{NH_2}_{NH_2} \leftarrow C_6H_4\langle{}^{NO_2}_{NO_2} \rightarrow C_6H_4\langle{}^{NO_2}_{NH_2} \rightarrow C_6H_4\langle{}^{NO_2}_{Br} \rightarrow C_6H_4\langle{}^{NH_2}_{Br} \rightarrow C_6H_4\langle{}^{Br}_{Br}.$$

Ortho- und Paranitranilin (nicht aber Meta-) geben beim Kochen mit Alkalien, durch Abspaltung von NH_3, die entsprechenden Nitrophenole $C_6H_4(NO_2).OH$; noch leichter reagiren Di- und Trinitroaniline.

Mit der Vermehrung der Zahl der Nitrogruppen nehmen die Nitraniline immer mehr den Character von Säureamiden an.

Aus den entsprechenden Dinitrophenolen oder Polynitrohalogenbenzolen mit NH_3 wurden erhalten;

α-[1NH_2,2,4]-**Dinitranilin**, F. 182°. β-[1NH_2,2,6]-**Dinitranilin**, F. 138°.

[1 NH_2,2,4,6]-**Trinitranilin**, *Pikramid* $(NO_2)_3C_6H_2NH_2$, orangerothe Nadeln, F. 186°, entsteht 1. bei der Nitrirung von Anilin oder Acetanilid in conc. schwefelsaurer Lösung unter völligem Ausschluss von Wasser (B. **41**, 3091); 2. aus Pikrinsäure mittelst des Pikrylchlorides (S. 74) oder des Pikrinsäureaethers; ersteres reagirt mit wässerigem Ammoniak schon in der Kälte; 3. durch Einwirkung einer alkoholisch alkalischen Hydroxylaminlösung auf sym. Trinitrobenzol (B. **39**, 2539). Beim Erwärmen mit Alkalien bildet es Pikrinsäure:

$$C_6H_2(NO_2)_3.NH_2 + KOH = C_6H_2(NO_2)_3.OK + NH_3.$$

Sym. **Trinitroxylidin**, F. 206°, aus Trinitrochlorxylol und NH_3 (B. **28**, 2047).

Nitrodiphenylamine erhält man durch Umsetzung der Nitrohalogenbenzole mit Anilin, oder der Nitraniline mit Brombenzol unter Zusatz von Kupferbronze oder Kupferjodür (vgl. S. 83). Das o-Nitrobrombenzol sowie die Polynitrohalogenbenzole reagiren mit Anilin auch ohne Katalysator. In ähnlicher Weise werden auch aus den Arylsulfosäureestern des o-Nitrophenols und seiner Derivate mit Anilin Nitrodiphenylamine erhalten (B. **41**, 1870). Auch durch Nitrirung des Nitroso- oder Benzoyldiphenylamins und Spaltung der entstehenden Verbindungen mit verd. SO_4H_2, sind zahlreiche Nitrodiphenylamine gewonnen worden (C. 1906 I, 24).

Die Nitrodiphenylamine sind schwach gelb gefärbte Verbindungen. Sie liefern dunkelrothe Alkalisalze, deren Beständigkeit mit der Anzahl der Nitrogruppen wächst. Hexanitrodiphenylamin löst sich in wässerigen Alkalien mit purpurrother Farbe. Sein Ammoniumsalz ist ein ziegelrothes Pulver; es fand vor Einführung der Azofarben unter dem Namen Aurantia als Orangefarbstoff für Wolle und Seide Verwendung. Heute dient es nur noch zur Herstellung von Lichtfiltern für photographische Zwecke. Das entsprechende Salz des Pentanitrodiphenylamins besitzt kein Färbevermögen.

Diese stark gefärbten Alkalisalze besitzen wahrscheinlich chinoide Structur:

$$NO_2\text{———}\frac{NO_2}{NO_2}N = \frac{NO_2}{NO_2}\text{———} = N\langle{}^{O}_{ONH_4}.$$

Die Nitrodiphenylamine gehören also zu der Klasse der Pseudosäuren (Bd. I). Sie bilden zwei Reihen von Alkylderivaten: schwach gelbe, stabile Stickstoffaether, welche den freien Nitrodiphenylaminen, und dunkelviolette, labile Sauerstoffester, welche den dunkelfarbigen Alkalisalzen entsprechen und wie diese chinoide Structur besitzen (aci-Nitroderivate):

I. $(NO_2)_3C_6H_2.N(CH_3)C_6H_2(NO_2)_3$ schwach gelb

II. $(NO_2)_3C_6H_2N{:}C_6H_2(NO_2)_2{:}NOOCH_3$ dunkelviolett.

o-, m- und p-**Nitrodiphenylamin** $NO_2C_6H_4NHC_6H_5$, F. 75°, 112°, 132° (B. **15**, 826; **22**, 903; **40**, 4545).

o,o-, p,p- und o,p-**Dinitrodiphenylamin** $NO_2C_6H_4NHC_6H_4NO_2$, F. 167°, 214°, 219° (B. **15**, 826).

[2,4,6]-**Trinitrophenyl-phenylamin**, F. 175°, aus Pikrylchlorid (B. **3**, 126). **Trinitroxylylphenylamin**, F. 175° (B. **28**, 2047). Aehnliche Verbindungen s. B. **33**, 594; C. 1898 II, 342.

Pentanitrodiphenylamin, F. 194°. **Hexanitrodiphenylamin**, F. 238°.

N-**Methyl**-2,4-**dinitrodiphenylamin** $C_6H_5N(CH_3)C_6H_3(NO_2)_2$, F. 167°, aus 1,2,4-Chlordinitrobenzol und Methylanilin, liefert bei der weiteren Nitrirung N-**Methylhexanitrodiphenylamin** (s. o. Formel I), F. 236°, gelbe Blättchen.

Das isomere o-**Methyl**-aci-**hexanitrodiphenylamin** (II.), schwarz-violette Krystalle, die sich bei 141° zersetzen, erhält man durch Einwirkung von JCH_3 auf das Ag-Salz des Hexanitrodiphenylamins. Durch Spuren alkoholischer Salzsäure wird der Ester rasch verseift. Acetylchlorid liefert dagegen mit dem Ag-Salz ein N-**Acetylhexanitrodiphenylamin**, hellgelbe Krystalle, F. 240° (B. **41**, 1745).

p-**Nitrotriphenylamin** $NO_2C_6H_4N(C_6H_5)_2$, F. 144°, aus p-Nitrojodbenzol und Diphenylamin unter Zusatz von Kupferbronze (B. **41**, 3511).

p-Nitrosoverbindungen der primären, secundären und tertiären aromatischen Amine.

Bildungsweisen: 1. Behandelt man die Nitrosamine von **Mono**methylanilin oder Diphenylamin (S. 120) mit alkoholischer Salzsäure, so lagern sie sich um in p-Nitrosoverbindungen (O. Fischer-Hepp'sche Umlagerung, B. **19**, 2991).

2. Die tertiären Dialkylaniline liefern mit salpetriger Säure oder ihre Chlorhydrate mit Natriumnitrit p-Nitrosoverbindungen (A. v. Baeyer u. Caro, B. **7**, 963).

Nebenbei bilden sich bei dieser Reaction auch Nitroverbindungen (B. **31**, 2527; **32**, 1912). Durch Ortho-Substituenten wird die Nitrosirung tert. Alkylaniline gehindert (C. 1899 I, 610).

3. Die Nitrosophenole liefern mit Ammoniumacetat und Chlorammonium geschmolzen p-Nitrosoaniline (B. **21**, 729).

Verhalten. Die p-Nitrosoverbindungen der secundären und der tertiären aromatischen Amine spalten sich beim Erhitzen mit Natronlauge in Nitrosophenolnatrium und Alkylamine. Die Nitrosophenole werden von den meisten Chemikern als die Monoxime der Parachinone aufgefasst. Im Anschluss an diese Formulirung der Nitrosophenole sind viele geneigt, die p-Nitrosoverbindungen der secundären und tertiären aromatischen Amine ebenfalls als Chinonabkömmlinge zu betrachten:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]:O\\ [4]:O\end{cases} \qquad C_6H_4\begin{cases}[1]:N.OH\\ [4]:O\end{cases} \qquad C_6H_4\begin{cases}[1]:N{=}(CH_3)_2\\ [4]:N{>}O\end{cases}$$

p-Chinon — p-Chinonmonoxim Nitrosophenol — p-Nitrosodimethylanilin.

Die tertiären Nitrosoaniline sind wichtig als Generatoren von Farbstoffen der *Oxazin-*, *Thiazin-* und *Indulin*reihe (s. d.). Mit Verbindungen, welche eine reactionsfähige Methylengruppe enthalten, condensiren sich die tert. Nitrosoaniline unter Wasseraustritt und Bildung sog. *Azomethin*-Verbindungen (B. **32**, 2341: **34**, 118), z. B.:

$$(CH_3)_2N.C_6H_4.NO + H_2C\left\langle{CN \atop C_6H_5}\right. = (CH_3)_2N.C_6H_4N{:}C\left\langle{CN \atop C_6H_5}\right. + H_2O.$$

p-**Nitrosoanilin** $NO[4]C_6H_4[1]NH_2$, F. 173°, stahlblaue Nadeln (B. **21**, 729; **28**, R. 735; **36**, 3830). p-**Nitrosomonomethylanilin** $NO[4]C_6H_4[1]NHCH_3$, F. 118°, bildet blauschillernde Blätter, ist leicht löslich in verdünnter Natronlauge und aus der Lösung mit CO_2 fällbar. Beim Erhitzen mit Natronlauge zerfällt es in Methylamin und Nitrosophenolnatrium. p-**Nitrosomonaethylanilin**, F. 78°.

o-, m- und p-**Nitrosoacetanilid** $NOC_6H_4NHCOCH_3$, F. 107°, 111°, 173°, entstehen durch Oxydation der drei Monoacetylphenylendiamine mit Sulfomonopersäure. Das p-Nitrosoacetanilid existirt in einer grünen und einer farblosen Modification, F. 173° u. 181° (C. 1908 I, 2027).

p-Nitrosodimethylanilin $NO[4]C_6H_4[1]N(CH_3)_2$, F. 85°, bildet grosse, grüne Blätter. Durch Kaliumpermanganat und Ferridcyankalium wird es zu p-Nitrodimethylanilin oxydirt, durch Reduction wird es in das für die Farbstofftechnik wichtige p-Amidodimethylanilin umgewandelt. Natronlauge spaltet es in Nitrosophenol und Dimethylamin (vgl. C. 1898 II, 478). Sein Chlorhydrat ist in kaltem Wasser schwer löslich. **p-Nitrosodiaethylanilin**, F. 84°.

p-Nitrosodiphenylamin, F. 144°, bildet grüne Tafeln und wird aus Diphenylnitrosamin mit Salzsäuregas erhalten. Es löst sich in conc. wässerigen Alkalien unter Bildung dunkelbrauner Alkalisalze, welche sich vom Anil des Chinonmonoxims $C_6H_5N{:}C_6H_4{:}NOH$ ableiten (B. **20**, 1252; **21**, R. 227: C. 1898 I, 246; B. **39**, 3039).

C. Diamine.

Bildungsweisen. Die aromatischen Diamine, deren Amidogruppen am Benzolkern stehen, werden 1. durch Reduction a) der Nitroamido-, b) der Dinitroverbindungen mit Zinn und Salzsäure bereitet. 2. Aus Monaminen, indem man diese in Amidoazokörper (S. 144) umwandelt und letztere durch Reduction spaltet:

$$C_6H_5N{=}N[4]C_6H_4[1]NH_2 + 4H = C_6H_5NH_2 + NH_2[4]C_6H_4[1]NH_2.$$

3. Aus Diamidobenzoësäuren unter Abspaltung von CO_2 durch Erhitzen mit Baryt, eine Reaction, die zur Ermittelung der Constitution der drei Phenylendiamine von besonderer Bedeutung geworden ist (S. 37).

4. Phenylirte Diamidobenzole bilden sich bei der *Semidin*umlagerung (S. 147) von Hydrazobenzolen; so entsteht o-Amidoditolylamin aus Hydrazotoluol.

5. Diphenylirte Diamidobenzole $C_6H_4(NHC_6H_5)_2$ entstehen durch Erhitzen der Dioxybenzole: *Resorcin* und *Hydrochinon* (s. d.) mit Anilin und $CaCl_2$ oder $ZnCl_2$.

Eigenschaften. Die Diamine sind feste farblose, unzersetzt flüchtige Körper, die sich an der Luft rasch bräunen. Sie sind zweisäurige Basen und geben meist gut krystallisirende Salze. Kennzeichnend sind die Färbungen ihrer Lösungen auf Zusatz von Eisenchlorid. Die Amidwasserstoffatome sind in derselben Weise ersetzbar wie bei den Monaminen.

Diamidobenzole oder **Phenylendiamine** $C_6H_4(NH_2)_2$. Die o-Verbindung wird aus o-Nitranilin, am besten durch Reduction mit Natronlauge und Zinkstaub (B. **28**, 2947) bereitet. Am leichtesten ist die m-Verbindung aus m-Dinitrobenzol (S. 72) zugänglich. Die p-Verbindung wird durch Spaltung von Amidoazobenzol oder durch Erhitzen von p-Dichlorbenzol mit Ammoniak bei Gegenwart von SO_4Cu erhalten (Z. f. Ch. 1866, 136; C. 1908 II, 1221).

[1,2]-, o-Phenylendiamin, F. 102°, Kp. 252°.
[1,3]-, m-Phenylendiamin, » 63°, » 287°.
[1,4]-, p-Phenylendiamin, » 147°, » 267°.

o-Phenylendiamin wird in salzsaurer Lösung durch Eisenchlorid dunkelroth gefärbt unter Bildung von Diamidophenazinchlorhydrat (B. **27**, 2782). Bei der Oxydation mit PbO_2 oder Ag_2O entsteht o-Chinondiimin, das sich sofort zum o_2-Diamidoazobenzol polymerisirt. Bei der S. 117 gegebenen Uebersicht über die zahlreichen o-Condensationen, deren die o-Diamine fähig

sind, ist das o-Phenylendiamin meist als Beispiel benutzt. **Acetyl-o-phenylendiamin**, F. 132° (B. **40**, 1085). **o-Amidophenylurethan**, F. 86°. **o-Amidodimethylanilin**, Kp. 217° (B. **32**, 1903). **4,6-Dinitro-o-phenylendiamin**, F. 215°, dunkelrothe Nadeln, entsteht durch Reduction von Pikramid mit alkohol. Schwefelammonium (B. **41**, 3093).

m-**Phenylendiamin** geht mit salpetriger Säure in *Triamidoazobenzol* (s. d.) oder *Bismarckbraun* über, es färbt daher eine stark verdünnte Lösung von salpetriger Säure intensiv gelb und kann zur quantitativen kolorimetrischen Bestimmung der letzteren in Wasser dienen (B. **14**, 1015); bei schnellem Einfliessenlassen der Nitritlösung in die salzsaure Lösung des m-Phenylendiamins entsteht neben dem Bismarckbraun 1,2,4-**Nitroso-m-phenylendiamin** $NOC_6H_3(NH_2)_2$, granatrothe Blättchen, F. 210° (B. **37**, 2276). Ueber Einwirkung von $COCl_2$, CS_2 und Oxalester vgl. B. **7**, 1263; **21**, R. 521; **24**, 2113; **36**, 411. **Tetramethyl-m-phenylendiamin**, Kp. 267° (B. **30**, 3110). **Tetraphenylphenylendiamine** $C_6H_4[N(C_6H_5)_2]_2$ entstehen aus den Dichlorbenzolen durch Erhitzen mit Diphenylaminkalium (B. **32**, 1912). **m-Phenylendicarbylamin** $C_6H_4[1,3](N:C)_2$, wird beim Erhitzen in Isophtalsäurenitril umgelagert (C. 1902 I, 463). **o-Nitro-** und **o-Amidophenyl-m-phenylendiamin** $NH_2[2]C_6H_4.NH.C_6H_4[3]NH_2$ s. B. **34**, 3089. **4-Nitro-m-phenylendiamin** s. C. 1906 I, 517. **2,4-Dinitro-m-phenylendiamin**, F. 254° (B. **39**, 2538).

p-**Phenylendiamin** oxydirt sich durch Luftsauerstoff zu dunkelgranatrothen Krystallen des **Tetraamidodiphenyl-p-azophenylens**
$C_6H_4\begin{cases}[1]N[1]C_6H_3[2,5](NH_2)_2\\ [4]\dot{N}[1]C_6H_3[2,5](NH_2)_2\end{cases}$, F. 231° u. Z. (B. **27**, 480). Durch Ag_2O wird es in *Chinondiimin* (s. d.), durch MnO_2 und Schwefelsäure in *Chinon* (s. d.), durch Chlorkalk in *Chinondichlorimin* (s. d.) verwandelt. **p-Amidodimethylanilin** $NH_2[4]C_6H_4[1]N(CH_3)_2$, F. 41°, Kp. 257°, wird durch Reduction von p-Nitroso- oder p-Nitrodimethylanilin (S. 115) und durch Spaltung von *Helianthin* oder von p-Dimethylamidoazobenzol (B. **16**, 2235) gewonnen. In saurer Lösung gibt es mit H_2S und Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung: *Methylenblau* (s. d.), und dient daher als empfindliches Reagens auf Schwefelwasserstoff. **N,N'-Dimethyl-p-phenylendiamin** $CH_3NH[1]C_6H_4[4]NHCH_3$, F. 53°, Kp.$_{17}$ 150°, wird durch Ag_2O zu *Chinondimethylimin* oxydirt (B. **38**, 2248). **Thionyl-** und **Formyl-p-amidodimethylanilin** s. B. **27**, 602 · **31**, 2179. **p-Phenylendicarbylamin** $(C_6H_4)[1,4](N:C)_2$ giebt beim Erhitzen Terephtalsäurenitril (C. 1902 I, 463). **Nitro-p-phenylendiamin**, F. 135°, grünglänzende Nädelchen, aus [1,2,4]-Dinitranilin (B. **28**, 1707; **29**, 2284).

Diamidotoluole, Toluylendiamine. Die 6 der Theorie nach denkbaren Isomeren sind bekannt:

1. [1CH$_3$,2,3]-Toluylendiamin, F. 61°, Kp. 255° (A. **228**, 243).
2. [1CH$_3$,3,4]-Toluylendiamin, » 88°, » 265°.
3. [1CH$_3$,2,4]-Toluylendiamin, » 99°, » 280°.
4. [1CH$_3$,2,6]-Toluylendiamin, » 103°, . . . (B. **17**, 1959).
5. [1CH$_3$,3,5]-Toluylendiamin, flüssig, Kp. 284° (A. **217**, 200).
6. [1CH$_3$,2,5]-Toluylendiamin, F. 64°, » 273°.

[1,3,4]-**Toluylendiamin** ist das am leichtesten zugängliche o-Diamin, es wird aus p-Acettoluidin bereitet:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]CH_3\\ [4]NH.COCH_3\end{cases}\longrightarrow C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\ [3]NO_2\\ [4]NHCOCH_3\end{cases}\longrightarrow C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\ [3]NO_2\\ [4]NH_2\end{cases}\longrightarrow C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\ [3]NH_2\\ [4]NH_2.\end{cases}$$

1,2,4-**Toluylendiamin** dient als Ausgangskörper zur Bereitung von *Toluylenroth* (s. d.).

Xylylendiamine: Die elf theoretisch möglichen Diamidoxylole oder Xylylendiamine sind sämtlich dargestellt worden und zwar 4, die sich vom o-Phenylendiamin ableiten: $(NH_2)_2$[1,2]$(CH_3)_2$[3,4], F. 89°, -[4,5]-, F. 126°, -[3,5]-, F. 78°, -[3,6]-, F. 75°; 4, die sich vom m-Phenylendiamin ableiten: $(NH_2)_2$[1,3]$(CH_3)_2$[4.5]-, F. 67°, -[2,4]-, F. 66°, -[4,6], F. 105°, -[2,5]-, F. 103°; und 3, die sich vom p-Phenylendiamin ableiten: $(NH_2)_2$[1,4]$(CH_3)_2$ [2,3]-, F. 116°, -[2,6]-, F. 104°, [2,5]-, F. 150° (B. **35**, 636).

[1,2,3,5,6]-,o-**Diamidopseudocumol**, F. 90°. [1,4,3,5,6]-,p-**Diamidopseudocumol**, F. 78° (B. **24**, 1647). **Diamidomesitylen**, F. 90° (A. **141**, 134; **179**, 176) u. a. m.

In den kernmethylirten Phenylendiaminen ist das zu einem Methyl para-ständige Amidyl leichter acidylirbar als das o- und das m-ständige Amidyl (B. **35**, 681). Ueber den Einfluss von Kern-Alkylen auf die Alkylirung der Phenylendiamine am Stickstoff s. C. 1902 I, 1279.

p-**Amido-diphenylamin** $NH_2[4]C_6H_4[1]NHC_6H_5$, F. 75°, entsteht durch Reduction von p-Nitrosodiphenylamin mit $(NH_4)_2S$. Es bildet sich auch bei der electrolytischen Reduction von Nitrobenzol in kieselfluorwasserstoffsaurer Lösung. Durch Eisenchlorid wird es zu Emeraldin (s. d.) oxydirt (B. **40**, 289).

p_2-**Diamidodiphenylamin**, F. 158°, durch Semidinumlagerung des p-Amidohydrazobenzols (C. 1906 I, 232).

p-**Amidotriphenylamin** $NH_2[4]C_6H_4[1]N(C_6H_5)_2$, F. 145—148°, durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindung. Ein p-**Chloranilinotriphenylamin** $ClC_6H_4NHC_6H_4N(C_6H_5)_2$, F. 77—81°, entsteht durch eine complicirte Reactionsfolge bei der Spaltung von Tetraphenylhydrazin (s. d.) mit Salzsäure (B. **41**, 3507).

Die Condensationen der o-Diamine.

Die o-Diamine besitzen in hervorragendem Maasse die Fähigkeit, Condensationsproducte zu bilden, und zwar meist aus fünf oder sechs Atomen bestehende Ringsysteme, die im Zusammenhang erst bei den *heterocyclischen* Kohlenstoffverbindungen abgehandelt werden. Den m- und p-Diaminen geht diese Fähigkeit ab. Die Condensation erfolgt, indem Wasserstoffatome beider Amidogruppen eines o-Diamins durch mehrwerthige Atomgruppen ersetzt werden; manchmal treten dabei die in o-Stellung befindlichen Stickstoffatome untereinander in Bindung.

1. Durch Einwirkung von SO_2 und SeO_2 entstehen *Piazthiole* (s. d.) und *Piaselenole* (s. d.).

2. Durch salpetrige Säure werden *Azimide* (s. d.) erhalten.

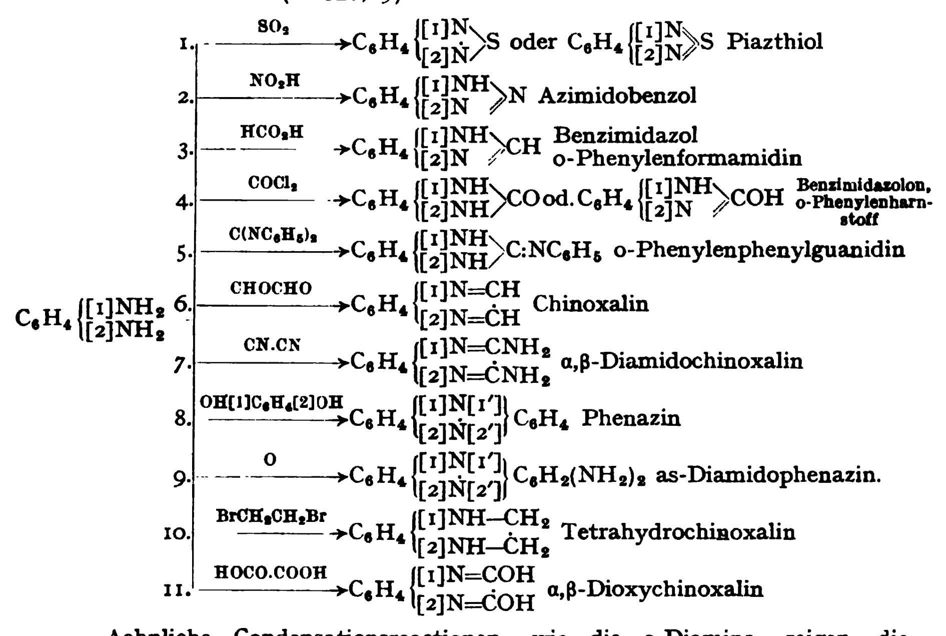
3. Mit Carbonsäuren, deren Chloriden und Anhydriden, sowie mit Aldehyden liefern die o-Diamine *cyclische Amidine*: *Anhydrobasen* oder *Aldehydine* (Ladenburg), Substanzen, die mit den *Glyoxalinen* oder *Imidazolen* nahe verwandt sind und später im Anschluss an diese abgehandelt werden. Derartige Condensationen treten auch ein bei der Reduction acidylirter o-Nitroamidoverbindungen (Hobrecker).

4. Durch $COCl_2$ und $CSCl_2$ oder CS_2 bilden sich *cyclische Harnstoff-* und *Thioharnstoffderivate*, ebenso durch Condensation mit Harnstoff und Thioharnstoff sowie mit Rhodanammonium (S. 118).

5. Durch Carbodiimide (S. 108) und Phenylsenföle (S. 107) entstehen *cyclische Guanidinderivate*.

6. Sehr bemerkenswerth ist ferner die Umsetzung von o-Diaminen mit Glyoxal und anderen α-Dicarbonylverbindungen, auch mit Traubenzucker, unter Wasseraustritt zu sog. *Chinoxalinen* (Hinsberg).

Verwandte sechsgliedrige Ringe bilden sich 7. durch Condensation von o-Diaminen mit Cyan, 8. durch Condensation mit o-Dioxybenzolen. 9. Durch Oxydation von o-Phenylendiamin entsteht as-*Diamidophenazin*. 10. Dibenzolsulfonderivate des o-Phenylendiamins condensiren sich mit Alkylendihalogeniden, wie Methylenjodid, Aethylenbromid, Trimethylenbromid zu cyclischen Diaminen, aus denen durch Abspaltung der Benzolsulfongruppen die entsprechenden *Phenylenalkylendiamine* erhalten werden (B. **28**, R. 756). 11. Auch mit Oxalsäure und den homologen Paraffindicarbonsäuren, sowie mit der o-Phtalsäure condensiren sich o-Phenylendiamine zu Ringen mit höherer Gliederzahl (A. **327**, 9).



Aehnliche Condensationsreactionen, wie die o-Diamine, zeigen die o-*Amidophenole*, die o-*Amidothiophenole* und die o-*Dioxybenzole*.

Unterscheidung der o-, m- und p-Diamine.

1. Die Paradiamine vermögen verschiedenartige Farbstoffe zu bilden. Durch geeignete Oxydation eines Gemenges der Paradiamine mit primären Monaminen (oder Phenolen) bei gew. Temperatur bilden sich *Indamin*- und *Indophenol*-farbstoffe, bei höherer Temperatur die sog. *Safranine* (s. d.). Durch Oxydation mit Eisenchlorid bei Gegenwart von H_2S bilden die Paradiamine, welche eine freie NH_2-Gruppe enthalten, schwefelhaltige Farbstoffe der Thiodiphenylaminreihe (Lauth'sche Farbstoffe). Durch Oxydation mit MnO_2 und SO_4H_2 gehen die p-Diamine in Chinone über, die am Geruch kenntlich sind. Mit Eisenchlorid (B. **17**, R. 431) färben sich die Diamine, s. oben o-Phenylendiamin.

2. o-Diamine bilden mit salpetriger Säure *Azimido*verbindungen (s. o.), die m-Diamine braune Amidoazofarbstoffe (s. *Phenylenbraun* S. 146: Reaction auf salpetrige Säure) (B. **11**, 624, 627), bei Ueberschuss von salpetriger Säure entstehen in saurer Lösung Bis-diazoverbindungen; die p-Diamine bilden ebenfalls Bis-diazoverbindungen.

3. Mit Rhodanammonium erwärmt, liefern die Chlorhydrate der Diamine Dirhodanate $C_6H_4(NH_2HSCN)_2$. Die Rhodanate der o-Diamine geben auf 120° erhitzt cyclische Sulfoharnstoffe, wie $C_6H_4(NH)_2CS$, die durch Erwärmen mit alkalischer Bleilösung nicht entschwefelt werden. Dagegen werden die aus den Meta- und Paradiaminen entstehenden Verbindungen durch alkal. Bleilösung sofort geschwärzt (Reaction von Lellmann, B. **18**, R. 326).

4. Mit Senfölen liefern die Diamine Disulfoharnstoffe. Schmilzt man diese Producte, so zerfallen die o-Abkömmlinge in einen cyclischen Phenylensulfoharnstoff und Dialkylsulfoharnstoff, wobei die geschmolzene Masse bald wieder erstarrt. Die m-Abkömmlinge schmelzen unzersetzt, die p-Abkömmlinge zersetzen sich völlig (B. **18**, R. 327; **19**, 808).

5. Die o-Diamine zeigen noch eine Reihe anderer Condensationsreactionen, die oben zusammengestellt sind und, da die m- und p-Diamine sich bei diesen Umsetzungen anders verhalten, ebenfalls zur Unterscheidung der ersteren von den letzteren dienen können. Zum Nachweis der o-Diamine benutzt man das Verhalten gegen *Phenanthrenchinon* (s. d.).; noch empfindlicher ist das Verhalten gegen *Krokonsäure* (B. **19**, 2727). Beide Reactionen beruhen auf der Bildung von Chinoxalinderivaten.

Triamine. Die drei theoretisch möglichen Triamidobenzole sind bekannt, das symmetrische allerdings nur in Form von Salzen. [1,2,3]-**Triamidobenzol**, F. 103°, Kp. 330° (A. **163**, 23), aus Triamidobenzoësäure, dem Reductionsproduct der *Chrysanissäure*. [1,2,4]-**Triamidobenzol**, F. 132°, Kp. 340°, aus *Chrysoïdin* (B. **10**, 659; **15**, 2196) oder Diamidoazobenzol (S. 145) und aus entsprechenden Nitroamidoverbindungen (B. **19**, 1253). Durch Oxydation an der Luft geht es in einen *Eurhodin*-farbstoff über (B. **22**, 856). [$1CH_3$,2,3,4]-**Triamidotoluol** (B. **14**, 2657). **Triamidomesitylen**, F. 118°, s. C. 1898 II, 539. **Di-, Tetra- und Hexamethylirte Triamine** s. B. **29**, 1053; **30**, 3110.

Tetramine. v-, [1,2,3,4]-**Tetramidobenzol**, aus *Dichinoyltetroxim* durch Reduction (B. **22**, 1649). s-, [1,2,4,5]-**Tetramidobenzol**, aus Dinitro-m-phenylendiamin, zeigt die Reactionen der o- und der p-Diamine (B. **22**, 440; vgl. B. **30**, 346). as-,[1,2,3,5]-**Tetramidobenzol** aus Tetranitrobenzol s. B. **34**, 57.

Pentamine. **Pentamidobenzol**, aus Trinitro-m-phenylendiamin, **Pentamidotoluol** $CH_3C_6(NH_2)_5$, aus Trinitro-s-toluylendiamin (B. **26**, 2304).

Mit der Zahl der Amidogruppen wächst die Unbeständigkeit der Polyamine.

In den sym. Triamidobenzolen lassen sich die NH_2-Gruppen durch Erhitzen mit Salzsäure durch OH-Gruppen ersetzen; aus sym. Triamidobenzol entsteht Phloroglucin (M. **21**, 20; **22**, 983).

6. Phenyl-nitrosamine.

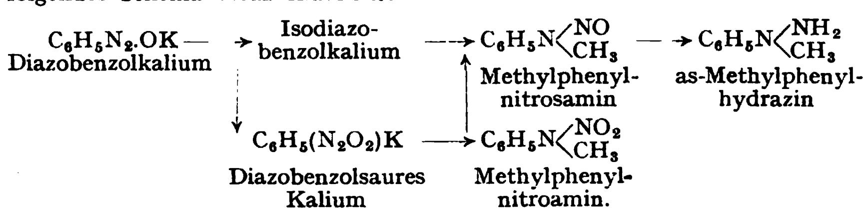
Aromatische Nitrosamine werden auf dieselbe Weise wie die aliphatischen Nitrosamine (Bd. I) aus den Chlorhydraten sec. aromatischer Basen durch Kaliumnitrit erhalten, eine Reaction, die zur Unterscheidung und Trennung der secundären von den primären und tertiären Basen benutzt werden kann, da die Nitrosamine aus der sauren Lösung eines Basengemenges als Oele ausgefällt werden. In alkoholischer oder aetherischer Lösung mit Salzsäuregas behandelt gehen die Phenylnitrosamine in p-Nitrosoaniline über (S. 114):

$$C_6H_5N\langle{}^{CH_3}_{NO} \dashrightarrow NO[4]C_6H_4[1]NHCH_3$$

Methylphenylnitrosamin — p-Nitrosomonomethylanilin.

Durch Reduction bilden sie Hydrazine, oder spalten sich in Ammoniak und die ursprünglichen secundären Basen. Sie sind mit Wasserdämpfen flüchtig (B. **10**, 329; **22**, 1006; A. **190**, 151), zersetzen sich aber bei trockener Destillation.

Nicht nur mit den secundären Aminen und den Hydrazinen, sondern auch mit den Diazoverbindungen stehen die Nitrosamine in engen Beziehungen: Diazobenzolkalium (S. 126) lässt sich in Isodiazobenzolkalium umlagern, das mit JCH_3 in Phenylmethylnitrosamin übergeht, dessen Reductionsproduct as-Phenylmethylhydrazin ist. Isodiazobenzolkalium lässt sich zu diazobenzolsaurem Kalium oxydiren. Letzteres liefert mit JCH_3 das Phenylmethylnitramin, das zu Phenylmethylnitrosamin und as-Phenylmethylhydrazin reducirt werden kann, genetische Beziehungen, die folgendes Schema veranschaulicht:



Phenylmethylnitrosamin $C_6H_5N(CH_3)NO$, F. 12—15° (B. **27**, 365 Anm.), entsteht auch aus Nitrosophenylglycin $C_6H_5N(NO)CH_2COOH$ beim Kochen mit Wasser (B. **32**, 247). Durch schmelzendes Kali wird die Methylgruppe abgespalten, und es entsteht Isodiazobenzolkalium (S. 127); in der Kälte bildet das Phenylmethylnitrosamin mit HCl in alkoholischer Lösung ein Chlorhydrat $[C_6H_5N(NO)CH_3]HCl$, das sich beim Kochen oder Erwärmen in das isomere p-Nitrosomethylanilin umlagert (B. **35**, 2975). **Phenylaethylnitrosamin** $C_6H_5N(C_2H_5)NO$, gelbliches, nach Bittermandelöl riechendes Oel (B. **7**, 218). **Diphenylnitrosamin** $(C_6H_5)_2NNO$, F. 66°, blassgelbe Tafeln. Es löst sich in conc. SO_4H_2 mit dunkelblauer Farbe. Weitere aromatische Nitrosamine s. B. **33**, 100.

Nitrosoanilide: Diese Körper sind mit den Diazoverbindungen noch enger verknüpft als die Phenylalkylnitrosamine. Sie entstehen 1. aus den Aniliden in Eisessiglösung mit salpetriger Säure, 2. aus den Diazoalkalisalzen (norm.- sowohl als Iso-) mit Säurechloriden in alkalischer Lösung. Durch HCl-Gas werden sie wieder in Anilide und Nitrosylchlorid NOCl gespalten, auch bei der Reduction werden stets die Anilide zurückgebildet; durch Alkalien dagegen wird schon bei niedriger Temperatur die Acidylgruppe abgespalten unter Bildung von Diazoalkalisalzen; mit Kaliumsulfit entsteht aus Nitrosoacetanilid Benzoldiazosulfonsäure und Phenylhydrazindisulfonsäure; mit Benzol liefert Nitrosoacetanilid unter N-Entwickelung Diphenyl (B. **30**, 366; A. **325**, 226): **Nitrosoformanilid** $C_6H_5N(NO)CHO$, F. 39°. **Nitrosoacetanilid** $C_6H_5N(NO)COCH_3$, F. 40°. **p-Bromnitrosoacetanilid**, gelbe Nadeln, bei 88° explodirend. **Nitrosodiphenylharnstoff** $C_6H_5N(NO).CO.NHC_6H_5$, F. 82° u. Z., verhält sich wie die Nitrosoanilide.

7. Phenylnitramine.

Diazobenzolsäure, *Nitranilid*, Phenylnitramin $C_6H_5NH.NO_2$ oder $C_6H_5N:NOOH$, F. 46°, farblose Krystalle, entsteht: 1. durch Oxydation von norm.-Diazo- und Isodiazobenzolkalium mit Ferridcyankalium oder Kaliumpermanganat (B. **28**, R. 82) neben dem isomeren Nitrosophenylhydroxyl-

amin $C_6H_5N(NO)OH$ (B. **42**, 3568); 2. durch Nitrirung von Anilin mit Stickstoffpentoxyd (B. **27**, 584; vgl. **29**, 1015; A. **311**, 91); 3. durch Einwirkung von Natrium auf eine aetherische Lösung von Anilin und Aethylnitrat (C. 1905 II, 894); 4. durch Zersetzung von Diazobenzolperbromid mit Alkalien neben Nitrosobenzol (B. **27**, 1273; **28**, R. 31); 5. aus Nitrylchlorid und Anilin (B. **27**, 668); 6. aus Anilinnitrat mit Essigsäureanhydrid durch Wasserabspaltung, ähnlich wie Acetanilid aus Anilinacetat (A. **311**, 99). Nach den Bildungsweisen 1. und 6. wurde eine Reihe substituirter Diazobenzolsäuren bereitet.

Eigenschaften und Verhalten. Im Licht, beim Erhitzen und in Berührung mit Mineralsäuren lagert sich die Diazobenzolsäure um in ein Gemenge von o- und p-Nitranilin (S. 112), mit denen sie isomer ist. Es ist wahrscheinlich, dass bei der Nitrirung des Anilins die Diazobenzolsäure als Zwischenproduct auftritt. Durch Reduction mit Natriumamalgam geht sie in Isodiazobenzolnatrium und dieses leicht in Phenylhydrazin (B. **27**, 1181) über, mit Zink und Essigsäure liefert sie Diazobenzol. Sie bildet Salze: Kaliumsalz $C_6H_5N_2O_2K$ und Natriumsalz, glänzend weisse Blättchen. Mit JCH_3 ergiebt das Natriumsalz den α-Methylester, das **Phenylmethylnitramin** $C_6H_5N\langle{}^{CH_3}_{NO_2}$, F. 39°, der sich mit Schwefelsäure in o- und p-Nitromethylanilin umlagert, mit Kalilauge erhitzt Methylanilin liefert und sich zu Methylphenylnitrosamin, as-Methylphenylhydrazin und Monomethylanilin reduciren lässt. Mit Jodmethyl ergiebt das Silbersalz den **β-Diazobenzolsäuremethylester** $C_6H_5N:NOOCH_3$, gelbbraunes, heliotropartig riechendes Oel (B. **27**, 359; vgl. B. **31**, 177, 574).

Homologe Diazobenzolsäuren. Die sym.-trisubstituirten Phenylnitramine, deren o- und p-Stellungen zur Amidogruppe besetzt sind, erleiden nicht die Umlagerung in Nitraniline. Sie sind beständig gegen Mineralsäuren und können daher durch directe Nitrirung der entsprechenden Aniline mit conc NO_3H erhalten werden.

o-**Diazotoluolsäure**, farbloses Oel. p-**Diazotoluolsäure**, F. 52°. **Diazopseudocumolsäure**, F. 87°. o-, m-, p-**Nitrodiazobenzolsäure**, F. 65°, 86°, 111° (B. **28**, 399). **Dinitro-p-tolylmethylnitramin** $(NO_2)_2C_6H_2(CH_3).N(CH_3)NO_2$, F. 138°, wird durch Einwirkung von Salpetersäure auf Dimethyl-p-toluidin gewonnen (B. **29**, 1015).

2,4,6-**Trichlorphenylnitramin**, F. 135°. 2,4,6-**Tribromphenylnitramin**, F. 144° (C. 1905 I, 1231). 2,4-**Dinitrophenylnitramin**, F. 101° u. Z., durch Einwirkung von conc. Salpetersäure auf o- und p-Nitranilin oder 2,4-Dinitranilin (A. **339**, 229). 2,4,6-**Trinitrophenylnitramin**, ausserordentlich explosiv, entsteht als Nebenproduct bei der Nitrirung des Anilins (B. **41**, 3094; **42**, 2959).

8. Diazoverbindungen.

Die aromatischen Diazoverbindungen sind wegen ihrer Umwandlungsfähigkeit in die verschiedenartigsten Substitutionsproducte der aromatischen Kohlenwasserstoffe und als Zwischensubstanzen bei der Bildung der wichtigen sog. Azofarben für Wissenschaft und Farbstofftechnik von gleich hervorragender Bedeutung.

Bei den primären aliphatischen Aminen wurde das Verhalten dieser Verbindungen gegen salpetrige Säure betont, welches gestattet, die Amidogruppe gegen Hydroxyle auszutauschen, eine Wechselwirkung, die der

Zersetzung des Ammoniaks selbst mit salpetriger Säure in Stickstoff und Wasser entspricht:

$$NH_3 + NOOH = H_2O + N_2 + H_2O$$
$$C_2H_5NH_2 + NOOH = C_2H_5OH + N_2 + H_2O.$$

Unter den stickstoffhaltigen Abkömmlingen der Aldehydosäuren trat uns in dem Einwirkungsproduct von salpetriger Säure auf Glycocollester eine Verbindung entgegen, bei welcher die Gruppe N--N- mit einem Kohlenstoff sich vereinigt hatte, der *Diazoessigester*, entstanden nach der Gleichung:

$$CO_2C_2H_5.CH_2NH_2 + NOOH = CO_2C_2H_5.CH(N_2) + 2H_2O.$$

Verwandt mit dieser letzteren Wirkungsweise der salpetrigen Säure auf aliphatische α-Amidosäureester, aber weit früher beobachtet, ist die gemässigte Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Salze aromatischer primärer Amine. Lässt man salpetrige Säure auf die wässerige Lösung der Salze primärer aromatischer Amine ohne Abkühlung einwirken, so erfolgt, wie bei den aliphatischen Aminen, ein Ersatz der Amidogruppe gegen Hydroxyl:

$$C_6H_5NH_2HCl + NOOH = C_6H_5OH + N_2 + H_2O + HCl.$$

Kühlt man dagegen, so werden drei Wasserstoffatome durch ein Stickstoffatom ersetzt, es entsteht z. B.:

$$C_6H_5NH_3Cl + NOOH = \underset{\text{Diazobenzolchlorid}}{C_6H_5NCl{\equiv}N} + 2H_2O$$
$$C_6H_5NH_3ONO_2 + NOOH = \underset{\text{Diazobenzolnitrat}}{C_6H_5N(O.NO_2){\equiv}N} + 2H_2O$$
$$C_6H_5NH_3OSO_3H + NOOH = \underset{\text{Diazobenzolsulfat.}}{C_6H_5N(O.SO_3H){\equiv}N} + 2H_2O$$

Diese aromatischen Diazoverbindungen unterscheiden sich dadurch von den aliphatischen, dass nicht beide, sondern nur ein N-Atom der N_2-Gruppe mit einer Affinität an den Kohlenstoffkern gebunden, diese Gruppe andrerseits aber noch mit einem anderen einwerthigen Atom oder Radical verknüpft ist. Durch Kochen mit Wasser gehen die Verbindungen beider Klassen in Oxyverbindungen über:

$$CO_2C_2H_5.CHN_2 + H_2O = CO_2C_2H_5.CH_2OH + N_2$$
$$C_6H_5N_2Cl + H_2O = C_6H_5OH + HCl + N_2.$$

Bildungsweise der Diazobenzole. 1a) Man leitet gasförmige salpetrige Säure, dargestellt durch Erwärmen von arseniger Säure mit Salpetersäure, in einen Brei des zu diazotirenden Salzes mit Wasser. Dabei wird durch Eis gekühlt. Die Lösung der Diazoverbindung wird mit einem Gemisch von Alkohol und Aether gefällt. 1b) Man versetzt die gekühlte Lösung des zu diazotirenden Salzes mit soviel Säure, als nöthig ist (B. **8**, 1073; **25**, 1974 Anm.; **29**, R. 1158), um aus Kalium- oder Natriumnitrit, dessen Lösung man unter guter Kühlung zugiebt, die salpetrige Säure in Freiheit zu setzen:

$$C_6H_5NH_2.HCl + HCl + NO_2K = C_6H_5N_2Cl + 2H_2O + KCl.$$

1c) Schwach basische Amine, z. B. Dinitranilin, die in wässeriger Lösung keine beständigen Salze zu bilden vermögen, löst man in conc. NO_3H und

trägt die zur Reduction von 1 Mol. Salpetersäure zu salpetriger Säure notwendige Menge Kaliumpyrosulfit (Kaliummetabisulfit) ein (B. **42**, 2956):

$$2C_6H_5NH_2.HNO_3 + K_2S_2O_5 + 2NO_3H = 2C_6H_5N_2NO_3 + K_2S_2O_7 + 4H_2O.$$

2. Da die Diazobenzolsalze in Wasser weit leichter als in Alkohol löslich sind, so führt man, um die festen Diazosalze zu bereiten, die Diazotirung zweckmässig mit Alkylnitriten (Bd. I) in alkoholischer oder eisessigsaurer Lösung aus (vgl. B. **34**, 3338).

Für die Technik kommen daneben noch verschiedene andere Methoden zur Darstellung fester Diazosalze in Betracht (vgl. z. B.: C. 1898 I, 295; II, 742).

Mitunter vollzieht sich eine eigenthümliche Wanderung der Diazogruppen, wenn man die Lösung eines Anilinsalzes mit einer Diazosalzlösung vermischt: so entstehen aus Nitrodiazobenzolchlorid mit Toluidin Toluoldiazochlorid und Nitranilin u. a. m. (B. **29**, 287):

$$NO_2C_6H_4N_2Cl + C_6H_4(CH_3)NH_2 = NO_2C_6H_4NH_2 + C_6H_4(CH_3)N_2Cl.$$

3. Durch Einwirkung von Zinkstaub und Salzsäure auf das Nitrat eines Amins (B. **16**, 3080):

$$C_6H_5NH_2.NO_3H + Zn + 3HCl = C_6H_5N_2Cl + ZnCl_2 + 3H_2O.$$

4. Aus Nitrosobenzolen mit Hydroxylamin:

$$C_6H_5NO + H_2NOH = C_6H_5N_2OH + H_2O.$$

5. Leitet man Stickoxyd in eine Chloroformlösung von Nitrosobenzol, so fällt Diazobenzolnitrat (B. **30**, 512; **31**, 1528): $C_6H_5NO + 2NO = C_6H_5N_2NO_3$.

6. Aus Nitrosoacetanilid durch Verseifung mit Alkalilauge (S. 120).

7. Durch Einwirkung von Natriumamid auf Nitrobenzol (B. **37**, 629).

8. Aus Phenylhydroxylamin, Benzolsulfhydroxamsäure und Natronlauge (B. **37**, 2390):

$$C_6H_5NHOH + C_6H_5SO_2.NHOH + NaOH = C_6H_5N_2OH + C_6H_5SO_2Na + 2H_2O.$$

9. Aus Phenylhydrazinsalzen mit HgO oder durch Einwirkung von Chlor und Brom auf die alkoholische Lösung der freien Phenylhydrazine bei tiefen Temperaturen. Diese letztere Methode eignet sich vorzüglich zur Darstellung fester Diazoniumsalze (S. 152).

10. Aus Thionylphenylhydrazon (S. 157) mit Thionylchlorid, Acetylchlorid und anderen Säurechloriden (A. **270**, 116):

$$C_6H_5NH.N{:}SO + CH_3COCl = C_6H_5N_2Cl + S + CH_3CO_2H.$$

Eigenschaften. Die Säuresalze der Diazoverbindungen sind meist krystallinische, farblose Körper, die sich an der Luft leicht bräunen. Sie sind in Wasser leicht löslich, wenig in Alkohol, und werden durch Aether aus der alkoh. Lösung gefällt. Electrische Leitfähigkeit und kryoskopisches Verhalten s. B. **28**, 1734, 2020. Sie sind meist sehr unbeständig (B. **24**, 324) und zersetzen sich beim Erhitzen oder durch Schlag unter heftiger Explosion. Sie sind sehr reactionsfähig und zeigen mannigfache, sehr glatt verlaufende Reactionen, bei denen Stickstoff frei wird und die Diazogruppe am Benzolkern direct durch Halogene, Wasserstoff, Hydroxyl und andere Gruppen ersetzt wird.

Geschichte, Constitution, Isomerieen der Diazoverbindungen: Die Diazoverbindungen sind Ende der 50er Jahre von Peter Griess entdeckt worden (A. **137**, 39). Griess fasste die Salze der Diazoverbin-

dungen auf als Additionen von $C_6H_4N_2$ und den Säuren, z. B. HCl. Kekulé bewies, dass die Azogruppe nur ein Wasserstoff des Benzols ersetzt und andererseits das Radical der Säure festhält, z. B. $C_6H_5-N=N.Cl$ (Z. f. Ch. N. F. (1866) **2**, 308; Chemie der Benzolderivate **1**, 223). Demgegenüber sahen Blomstrand, A. Strecker und E. Erlenmeyer sen. in den Diazosalzen Ammoniumsalze, z. B. $C_6H_5N(Cl){\equiv}N$.

Als Beweis für die Thatsache, dass die Azogruppe N_2 ein Benzolwasserstoffatom ersetzt, wird die Existenz von Körpern, wie Tetrabrombenzolsulfanilsäurediazid $C_6Br_4\left\langle{N_2 \atop SO_3}\right\rangle$ (B. **10**, 1537) angeführt. Zu Gunsten der Kekuléschen Formulirung sprachen die Beziehungen der *Diazobenzolsalze* zu den *Hydrazinen* (E. Fischer, A. **190**, 100) und den *gemischten Azoverbindungen*.

Neuerdings nimmt man für die Säuresalze der Diazoverbindungen ziemlich allgemein die Blomstrand'sche Formel (B. **29**, R. 93, 783) an. Es führten dazu hauptsächlich vergleichende Studien über das kryoskopische Verhalten und die elektrische Leitfähigkeit von Diazosalzlösungen einerseits und Ammonium- und Alkalisalzen andererseits (B. **28**, 1734, 2020; **32**, 2043, 3135): man vergleicht die Diazosäuresalze mit den quaternären Ammoniumsalzen

$$\underset{\dot{C}l}{C_6H_5N{:}N} \qquad\qquad \underset{\dot{C}l}{C_6H_5N{:}(CH_3)_3}$$

und bezeichnet sie demgemäss als *Diazonium*salze. In chemischer Hinsicht entspricht dieser Auffassung u. a. die Schwerlöslichkeit des Diazoniumperchlorats, welche derjenigen des Kaliumperchlorats analog ist, sowie die Fähigkeit der Diazoniumhalogenide, mit Halogenen additionelle Verbindungen zu bilden (S. 125), ein Verhalten, das sie mit den Tetralkylammoniumhalogeniden (Bd. I), sowie den Halogeniden einiger Alkalimetalle, z. B. Cäsium, Rubidium, gemeinsam haben. Auch lässt sich mit dieser Formel die Ueberführung der Anilinsalze durch salpetrige Säure in Diazosalze leicht darstellen, ohne dass man gezwungen wäre, wie bei der Kekulé'schen Formel, eine Wanderung des Säurerestes von dem Anilinstickstoff zu dem neu hinzutretenden N-Atome anzunehmen:

$$\underset{\dot{C}l}{C_6H_5NH_3} + NO_2H = \underset{\dot{C}l}{C_6H_5N{:}N} + 2H_2O.$$

Die den Diazoniumsalzen entsprechenden basischen Hydrate sind sehr unbeständig (vgl. B. **31**, 340, 1612; **33**, 2147), indem sie sich wahrscheinlich unter Atomwanderung in Verbindungen des Kekulé'schen Diazotypus (s. o.) umwandeln. Der chemische Character dieser umgelagerten (ebenfalls nicht isolirbaren) Hydrate ist dann ein anderer geworden: sie sind Säuren, welche fassbare Metallsalze: $C_6H_5N{:}NOK$ bilden. Durch Mineralsäuren werden diese Metallsalze wieder in Diazoniumsalze der Säuren zurückverwandelt. Die *Diazoalkalisalze* oder *Alkalidiazotate* lagern sich nun wiederum theils schon bei gewöhnlicher Temperatur, theils beim Erhitzen (B. **29**, 455) in die stabileren *Alkaliisodiazotate* um, welche sich von den ersteren u. a. dadurch unterscheiden, dass sie in alkalischer Lösung nicht oder nur schwierig »kuppeln«, d. h. sich mit arom. Aminen oder Phenolen zu Azofarbstoffen verbinden (Schraube und Schmidt B. **27**, 514). Man glaubte ursprünglich diesen Isodiazotaten die Structur $C_6H_5NMe.NO$ ertheilen und sie von der »Nitrosamin«-Form der Diazokörper ableiten zu sollen, da sie mit Jodmethyl die Phenylmethylnitrosamine (S. 120) lieferten. Allein es ist, wenigstens in mehreren Fällen, gelungen, aus den Isodiazotaten durch

Ansäuern zunächst Hydroxyle enthaltende, saure Hydrate darzustellen, die sich allerdings meist rasch in die beständigeren, neutralen »Nitrosamin«-Formen ArNH.NO umlagern (vgl. Bd. I: *Pseudosäuren*) (B. **35**, 2964).

Nach Hantzsch[1]) wird daher die Isomerie der Diazometallsalze oder Diazotate bei Structuridentität durch Stereoisomerie bedingt (vgl. Bd. I: Stereoisomerie bei Aethylenderivaten und Bd. II: Benzaldoxime) entsprechend den Formulirungen

C_6H_5N	C_6H_5N
KON	NOK
Syn-Diazobenzolkalium	Anti-Diazobenzolkalium.

Den Unterschied in der Kuppelungsfähigkeit (s. o.), sowie auch bei anderen Reactionen der normalen gegenüber den Iso-Diazotaten erklärt Hantzsch aus dem grösseren Energieinhalt der ersteren im Vergleich zu den letzteren; man könnte die beiden Gruppen von Diazotaten daher auch als **labile** und **stabile** unterscheiden (vgl. auch Bd. I: *dynamische Isomerie*).

Es giebt demnach vier Klassen von Diazokörpern, welche sämtlich mehr oder weniger leicht ineinander umwandelbar sind: 1. Diazoniumsalze, 2. und 3. norm. und Iso- oder Syn- und Anti- oder lab.- und stab.-Diazotate, 4. prim. Nitrosamine, deren Uebergänge ineinander folgendem Schema entsprechen:

$$C_6H_5N(OH):N \rightleftarrows C_6H_5N:N(OH) \rightleftarrows C_6H_5NH.NO.$$

Ebenso wie von den Diazometallsalzen sind auch von Diazobenzolsulfonsäuren und besonders von den Diazocyaniden (S. 128) isomere Reihen aufgefunden worden: ArN_2CN kann sowohl Diazoniumcyanid als auch labiles oder stabiles (Syn- oder Anti-)Diazocyanid (Benzolazocyanid; vgl. Nomenclatur B. **33**, 2556) sein.

1. **Diazoniumsalze: Diazobenzolchlorid,** *Benzoldiazoniumchlorid* $C_6H_5N_2Cl$ farblose Nadeln (B. **23**, 2996; **28**, 2053; **34**, 3338). **Platinchloriddoppelsalz** $[C_6H_5N_2Cl]_2PtCl_4$, gelbe Prismen. **Diazobenzolgoldchlorid** $C_6H_5N_2Cl.AuCl_3$ (A. **137**, 52). **Diazobenzolquecksilberchlorid** $C_6H_5N_2Cl.HgCl_2$, weisse Nadeln, Zers. bei 122°.

Diazobenzolbromid $C_6H_5N_2Br$ scheidet sich in weissen Blättchen aus, wenn man zu der aetherischen Lösung von Diazoamidobenzol Brom hinzufügt; in der Lösung bleibt Tribromanilin. **Diazobenzolbromidkupferbromür** $C_6H_5N_2Br.Cu_2Br_2$, rothgelbe Nadeln, zerfällt mit Wasser in Kupferbromür, Stickstoff und Brombenzol (S. 130) (B. **28**, 1741).

Ueber **Benzoldiazoniumfluoride** wie $C_6H_5N_2F.HF$ und **Benzoldiazoniumazide** wie $NO_2C_6H_4N_2.N_3$ s. B. **36**, 2056, 2059.

Diazoperhaloïde: Die Diazoniumhaloïde nehmen leicht noch 2 Halogenatome additionell auf; von den mit den drei Halogenen Cl, Br, J möglichen 10 Combinationen sind bis auf das Trichlorid alle dargestellt worden, dabei ist zu bemerken, dass die Verbindung $C_6H_5N_2BrJCl$ sowohl aus dem Chlorid mit BrJ, als aus dem Bromid mit ClJ entsteht (B. **28**, 2754). **Diazobenzolperbromid** $C_6H_5N_2Br_3$ wird aus der wässerigen Lösung des salpetersauren Diazobenzols durch eine Lösung von Brom in HBr-Säure oder NaBr als dunkelbraunes Oel gefällt, das bald krystallinisch erstarrt. Man erhält es leicht durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf Phenylhydrazin in Eisessig (C. 1909 II, 274). In Wasser und Aether unlöslich, krystallisirt es aus kaltem Alkohol in gelben Blättchen. Durch an-

[1]) Vgl. Hantzsch: Die Diazoverbindungen, Stuttgart 1902.

dauerndes Waschen mit Aether wird es in Diazobenzolbromid übergeführt. An feuchter Luft zerfällt es unter Bildung von Phenol und Tribromphenol. In chemischer Hinsicht verhält es sich wie ein Gemisch von Diazobenzolbromid und freiem Brom (B. **41**, 2607). So lassen sich zahlreiche Verbindungen mit Biazobenzolperbromid unter gleichzeitiger Bildung von Bromwasserstoff und Benzoldiazoniumbromid bromiren. Durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Diazobenzolperbromid entsteht Diazobenzolimid (S. 139). Durch Zersetzung mit Alkalien bildet sich neben Nitrosobenzol das diazobenzolsaure Kalium (S. 120). Durch Kochen mit Alkohol geht es in Brombenzol über (S. 130).

Diazobenzolnitrat $C_6H_5.N_2O.NO_2$, lange farblose Nadeln, die durch gelindes Erhitzen, Stoss oder Druck heftiger explodiren, als Knallquecksilber oder Jodstickstoff.

Diazobenzolsulfat $C_6H_5N_2O.SO_3H$, farblose prismatische Nadeln, die bei 100° explodiren. Es wird entweder aus Anilinsulfat durch Diazotiren oder aus Diazobenzolnitrat durch Schwefelsäure bereitet (B. **28**, 2049).

Diazobenzolperchlorat $C_6H_5N_2O.ClO_4$ ist wie das Kaliumperchlorat durch seine Schwerlöslichkeit ausgezeichnet. Es scheidet sich beim Hinzufügen von Ueberchlorsäure zu einer wässerigen Lösung von Diazobenzolchlorid in prismatischen Nadeln ab, die bereits in feuchtem Zustande äusserst heftig explodiren (B. **39**, 2713, 3146).

Oxalat (B. **28**, 2059). **Carbonat, Nitrit, Acetat** s. B. **28**, 1741.

Den Diazoniumhaloïden entsprechende Diazoniumcyanide wurden in Form ihrer Silberdoppelcyanide erhalten z. B. p-**Bromdiazoniumsilbercyanid** $BrC_6H_4N(CN):N.AgCN$ (B. **30**, 2546; vgl. auch Anisoldiazoniumcyanid B. **34**, 4166); die Diazoniumcyanide isomerisiren sich sehr leicht zu Diazocyaniden (S. 128).

Diazobenzolrhodanid $C_6H_5N_2.SCN$, gelbe, sehr explosive Masse aus Diazobenzolchlorid und Rhodankalium; das p-**Chlordiazobenzolrhodanid** $Cl[4]C_6H_4N_2.SCN$ lagert sich leicht in p-Rhodandiazobenzolchlorid $(CNS[4]C_6H_4N_2Cl$ um; ein solcher Platzwechsel zwischen kernsubstituirenden Atomen und dem Säurerest der Diazoniumgruppe ist in einer Reihe von weiteren Fällen beobachtet worden; er erfolgt nur bei o- oder p-Stellung des Kernsubstituenten; so liefert 2,4-Dibrombenzoldiazoniumchlorid ein Chlorbromdiazoniumbromid, 2,4,6-Tribromdiazoniumchlorid: Dibromchlordiazoniumbromid (B. **31**, 1253; **33**, 505; **36**, 2069).

p-Phenylenbisdiazochlorid $C_6H_4(N_2Cl)_2$, gelbe, sehr explosive Nadeln (B. **30**, 92).

2. **Norm.- (Syn-** oder **labile) Diazohydrate** sind in freiem Zustande nicht bekannt. Bei dem Versuch, sie aus ihren Kaliumsalzen durch Säuren abzuscheiden, erhält man unter bestimmten Bedingungen gelbe, äusserst explosive und unbeständige Fällungen, welche nicht die Hydrate, sondern Anhydride darzustellen scheinen, wie **Diazobenzolanhydrid** $[C_6H_5N_2]_2O$, **p-Chlordiazobenzolanhydrid** $[ClC_6H_4N_2]_2O$. In Säuren lösen sich diese Körper wieder zu Diazoniumsalzen, in Alkalien zu Diazometallsalzen, mit Ammoniak bilden sie Bisdiazoamido-, mit Anilinen Diazoamidoverbindungen, mit Blausäure Diazocyanide (S. 128), mit Benzolsulfinsäure Diazosulfone (S. 128) (B. **29**, 451; **31**, 637).

Norm. **Diazobenzolkalium** $C_6H_5N_2OK$ entsteht durch Eintragen einer gesättigten wässerigen Lösung von Diazobenzolchlorid in überschüssige, hoch concentrirte Kalilauge (B. **29**, 461). Weiche perlmutterglänzende Blättchen, die sich wieder in Diazobenzolchlorid zurückverwandeln lassen. Norm. Diazobenzolnatrium entsteht in geringer Menge durch Einwirkung von Na-

triumamid auf Nitrobenzol (B. **37**, 629), sowie von NH_2OH auf Nitrosobenzol in alkalischer Lösung (B. **38**, 2056). Mit Alkoholen bildet das Diazobenzolkalium schon in der Kälte Diazoester (B. **29**, 448); über die Reduction zu Phenylhydrazin vgl. B. **30**, 339. Durch Oxydation alkalischer Diazobenzollösungen mit Ferridcyankalium, Kaliumpermanganat oder Wasserstoffsuperoxyd entsteht neben wenig Nitrosobenzol (S. 78), Nitrobenzol (S. 72), Azobenzol (S. 142), Nitrosophenylhydroxylamin (S. 81) und Diphenyl hauptsächlich *Diazobenzolsäure* (S. 120). Durch Behandlung mit Benzoylchlorid und Natronlauge wird norm. Diazobenzolkalium in Nitrosobenzanilid $C_6H_5N(NO).COC_6H_5$ übergeführt (B. **30**, 214; **32**, 1718). Durch Fällen von Diazobenzolkaliumlösungen mit Metallsalzen sind Schwermetallsalze des Diazobenzolhydrats erhalten worden (B. **23**, 3035; **28**, 226).

Diazobenzolmethylaether $C_6H_5N_2.OCH_3$, isomer mit Methylphenylnitrosamin (S. 120) entsteht aus norm., leichter aus Iso-Diazobenzolsilber mit Jodmethyl, ferner aus Diazobenzolkalium mit Methylalkohol. Er ist ein gelbes, rasch dunkelndes, flüchtiges Oel, das durchdringend betäubend riecht und sich bald nach der Darstellung freiwillig zersetzt. o- und p-**Nitrodiazobenzolmethylaether** $NO_2.C_6H_4N_2.OCH_3$ (B. **28**, 227, 236). Beim Verseifen mit Alkali in der Kälte geben die Diazoaether norm.-Diazoalkalisalze (B. **36**, 4361).

Di-p-nitrophenyldiazosulfid $(NO_2[4]C_6H_4N_2)_2S$ wird aus der neutralen Diazochloridlösung durch Schwefelwasserstoff als eigelber, sehr explosiver Niederschlag gefällt. Es bildet mit Benzol: p-Nitrodiphenyl, Stickstoff und Schwefel, daneben entsteht Di-p-nitrodiphenyldisulfid. In saurer Diazochloridlösung bildet sich mit überschüssigem Schwefelwasserstoff neben dem Diazosulfid p-**Nitrophenyldiazomercaptanhydrosulfid** $NO_2C_6H_4N_2SH.SH_2$, rothe, metallisch glänzende Nadeln, die sich in Alkalien mit tiefrother Farbe lösen; beim Schmelzen zersetzen sie sich unter Bildung von Nitrophenylhydrazin, Nitranilin, Schwefel und Dinitrophenyldisulfid. Als drittes Product entsteht bei der Schwefelwasserstoffeinwirkung schliesslich das in Alkali unlösliche unexplosive **Di-p-nitrophenyldiazodisulfid** $[NO_2C_6H_4N_2]_2S_2$, schwefelgelbe Nädelchen, löslich in Aceton (B. **29**, 272). — Ueber Diazobenzolthiophenylaether s. Thiophenol.

3. **Iso- (Anti- oder stabile) Diazohydrate** werden aus ihren Kaliumsalzen durch Essigsäure als leicht zersetzliche Körper abgeschieden; die des Benzols und Toluols sind farblose Oele. Diese Substanzen sind indessen meist nicht die eigentlichen Hydrate, sondern deren neutrale Pseudoformen: prim. Arylnitrosamine ArNH.NO; in einigen Fällen, so beim Dibromanisoldiazohydrat, sind jedoch die Hydroxyl-Formen als unbeständige, leicht in Nitrosamine übergehende Niederschläge isolirt worden, die in nicht dissoziirenden Lösungsmitteln mit NH_3, Acetylchlorid und PCl_5 energisch reagiren, während die Nitrosaminformen gegen diese Reagentien relativ indifferent sind (B. **35**, 2964).

Isodiazobenzolkalium $C_6H_5N_2OK$ entsteht aus norm. Diazobenzolkalium beim kurzen Erhitzen in conc. Kalilauge auf 130—135° (B. **27**, 514) und durch Einwirkung von schmelzendem Kali auf Phenylmethylnitrosamin (S. 120), in das es durch Behandlung mit Jodmethyl wieder übergeht (B. **27**, 514, 672, 680); durch Natriumamalgam wird es glatt zu Phenylhydrazin reducirt (B. **29**, 473; **30**, 339), gegen Benzoylchlorid und Natronlauge, sowie bei der Oxydation verhält es sich ähnlich wie das norm. Diazotat (s. o.; vgl. indessen auch S. 130), von welchem es sich jedoch qualitativ durch das Ausbleiben der Farbstoffbildung, z. B. beim Vermischen mit β-Naphtol in alkalischer Lösung, unterscheidet (B. **27**, 517). Isodiazobenzolkalium ent-

steht auch aus Anilin und Phenylhydrazin direct durch Einwirkung von Alkylnitrit und Alkalialkoholat, in letzterem Falle unter Abspaltung von Stickoxydul (B. **33**, 3511; **41**, 2808); ferner ist es aus Oxyazoxybenzol $C_6H_5(N_2O)C_6H_4OH$ durch oxydativen Abbau mittelst MnO_4K erhalten worden (B. **33**, 1957). **Iso-p-diazotoluolkalium** entsteht aus seinem Isomeren schon beim Liegen an der Luft (B. **29**, 1385). **Iso-p-nitrodiazobenzolnatrium** $C_6H_4(NO_2)N_2ONa + 2H_2O$ liefert mit Jodmethyl das Nitrophenylmethylnitrosamin, während das Silbersalz (B. **29**, 1384) den isomeren Diazoester giebt. Durch Chlorkalk wird es zu p-Nitrophenylnitramin oxydirt (A. **330**, 36).

4. **Diazobenzolsulfosäure**, *Benzolazosulfosäure* $C_6H_5N_2SO_3H$ ist sehr leicht zersetzlich (B. **30**, 75). Ihr Kaliumsalz entsteht, wenn man in eine kalte neutrale oder schwach alkalische Lösung von Dikaliumsulfit Diazobenzolnitrat einträgt, wobei die Flüssigkeit zu einem gelben Krystallbrei erstarrt. Unter anderen Bedingungen entsteht ein leichter zersetzliches, orangefarbenes Salz (B. **27**, 1715, 2930). Ueber die Lichtempfindlichkeit der diazobenzolsulfonsauren Salze und deren Anwendung in der Photographie s. B. **23**, 3131. Durch Monokaliumsulfit wird Diazobenzolnitrat zu phenylhydrazinsulfonsaurem Kalium (S. 149) reducirt, aus dem durch Oxydation mit HgO diazobenzolsulfosaures Kalium entsteht (B. **27**, 1245).

Aus p-Nitrodiazobenzolnitrat erhält man mit einem Molecül SO_3K_2: p-**Nitrodiazobenzolsulfonsaures Kalium**, das ebenfalls in zwei Formen zu existiren scheint, die Säure krystallisirt mit $4H_2O$ in rubinrothen Prismen (B. **30**, 90); mit zwei Mol. SO_3K_2 bildet sich dagegen p-Nitrophenylhydrazindisulfonsaures Kalium $C_6H_4(NO_2)N(SO_3K)NH.SO_3K$ (S. 149) (B. **29**, 1829). p-**Chlor-** und p-**Brombenzoldiazosulfonsäure** (B. **30**, 75).

Mit Benzolsulfinsäure (s. d.) vereinigen sich die *Diazonium*salze zu **Benzoldiazosulfonen** $C_6H_5N_2SO_2C_6H_5$, aus denen durch Spaltung mit Salzsäure Diazoniumchloride und Sulfinsäuren zurückgewonnen werden (B. **30**, **32**, 312; 638). Dagegen bildet die Benzolsulfinsäure mit Substanzen, welche die Gruppirung $C_6H_5N{:}NX$ enthalten, z. B. Benzoldiazocyaniden (s. u.), den Azoverbindungen (S. 142) u. a. m. meist gegen Wasser und Säure beständige, farblose Additionsproducte: $C_6H_5N(SO_2C_6H_5)NHX$; letztere sind als Abkömmlinge des Hydrazobenzols (S. 147) zu betrachten und werden durch Alkalien wieder in ihre Componenten gespalten (B. **30**, 2548). Durch Einwirkung von SO_2 auf p-Nitrodiazobenzolhydrat entsteht **p-Nitrophenyldiazo-p-nitrophenylsulfon** $NO_2C_6H_4N{:}NSO_2C_6H_4NO_2$ (B. **35**, 661).

5. **Diazobenzolcyanid** $C_6H_5N{:}NCN$ wird als unbeständiges Oel erhalten, wenn man Cyankalilösung in Diazobenzolsalzlösung einträgt, fügt man umgekehrt die Diazosalz- zur Cyankalilösung, so entsteht ein Blausäureadditionsproduct $C_6H_5N_2CN.HCN$ als gelber bei 70° schmelzender Niederschlag (vgl. S. 164). **Benzoldiazocarbonsäureamid**, *Phenylazocarbamid* $C_6H_5N{:}NCONH_2$, rothgelbe Nadeln, F. 114°, entsteht durch Oxydation von Phenylsemicarbazid (S. 160) (J. ch. Soc. 1895 I, 1067; B. **28**, 1925, 2599); **Anilid** $C_6H_5N_2CONHC_6H_5$, F. 122°, aus 1,4-Diphenylsemicarbazid (S. 160; B. **29**, 1691).

Von einer Reihe substituirter Diazobenzolcyanide wurden je 2 Isomere erhalten, von denen die einen labil, die anderen stabil sind (*Syn*- und *Anti*form vgl. S. 125). Die labilen niedriger schmelzenden Modificationen entstehen nur bei niedriger Temperatur, spalten sehr leicht namentlich in Berührung mit Cu-Pulver (S. 131) Stickstoff ab unter Bildung von Benzolcyaniden, kuppeln (vgl. S. 124) und lagern sich schnell, besonders in alkoholischer Lösung und durch Einwirkung von Sonnenlicht (C. 1906 II, 1054),

in die stabilen Isomeren um; übrigens beeinflusst die Art und Stellung der Kernsubstituenten diese Umlagerung, die bei minder glattem Verlauf auch durch Vermittelung der Benzolsulfinsäure-Additionsproducte (s. o.) erzielt werden kann (vgl. B. **30**, 2553). **Labiles** p-**Chlor**- und p-**Nitrodiazobenzolcyanid** schmelzen bei 28° und 29°, **stabiles** p-**Chlor**- und p-**Nitrodiazobenzolcyanid** schmelzen bei 106° und 86°. 2,4,6-**Tribrombenzoldiazocyanid**, labil: F. 60°, stabil: F. 147°. Die stabilen Cyanide nähern sich in ihrem Verhalten den Azokörpern (S. 140); sie verbinden sich meist leicht mit Blausäure zu Imidocyaniden (s. o.), mit Wasser zu Diazocarbonsäureamiden, mit Alkoholen zu Imidoaethern, aus denen durch Verseifung die Kaliumsalze der entsprechenden Diazobenzolcarbonsäuren erhalten werden; die Säuren selbst sind sehr zersetzlich (B. **28**, 670, 2072; **30**, 2529). **Tribrombenzolazocarbonsäure** $C_6H_2Br_3.N_2COOH$ wird aus ihrem Amid, dem Oxydationsproduct des Tribromphenylsemicarbazids, erhalten (B. **28**, 1929).

Die wichtigsten Zersetzungen der Diazobenzolsalze.

Die Zersetzungen der Diazosalze, bei denen unter Entwickelung von Stickstoff die Atome anderer Metalloïde oder Atomgruppen an die Stelle treten, die vorher von Stickstoff besetzt war, sind von der grössten Bedeutung für die Beziehungen sehr vieler verschiedenartiger Di- und Polysubstitutionsproducte des Benzols und seiner Homologen zueinander (vgl. S. 33).

1. Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff: a) Erwärmt man Diazoniumsalze mit Alkoholen, so können zwei Reactionen Platz greifen:

$$\text{I. } C_6H_5N_2Cl + C_2H_5OH = C_6H_5OC_2H_5 + HCl + N_2$$
$$\text{II. } C_6H_5N_2Cl + C_2H_5OH = C_6H_6 + C_2H_4O + HCl + N_2;$$

nach I. entstehen Phenolaether, nach II. Benzolkohlenwasserstoffe unter Bildung von Aldehyd als Nebenproduct (A. **137**, 69; **217**, 189; B. **9**, 899; **17**, 1917; **18**, 65). Vielfach verlaufen beide Reactionen nebeneinander: festes Benzoldiazoniumchlorid oder -sulfat geben mit absol. Methylalkohol: Anisol, mit Aethylalkohol: Phenetol neben wenig Benzol; bei den negativ substituirten Benzolen tritt der Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff in den Vordergrund. Mehrwerthige Alkohole scheinen dagegen nur Phenolaether zu bilden (B. **34**, 3337; **35**, 998; **36**, 2061). Einwirkung von Sonnenlicht begünstigt die Reaction I. (C. 1905 II, 129).

Beim Erwärmen mit Phenolen werden die Diazoniumsalze unter Stickstoffentwickelung z. Th. auch in Phenylaether übergeführt, vorwiegend jedoch entstehen Oxydiphenyle (C. 1903 I, 705).

b) Die aus den Diazoverbindungen durch Reduction entstehenden Arylhydrazine (vgl. Phenylhydrazin) werden beim Kochen mit Kupfersulfat, Eisenchlorid, Kaliumchromat oder Natriumhypochlorit so oxydirt, dass unter Stickstoffentwickelung ein H-Atom an Stelle der Hydrazingruppe tritt:

$$C_6H_5NHNH_2 + O = C_6H_6 + N_2 + H_2O.$$

Auf der intermediären Bildung von Hydrazinen, die dann durch noch unveränderte Diazoverbindung oxydirt werden (vgl. B. **36**, 813), beruhen wahrscheinlich auch die folgenden Reactionen zum Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff:

c) Kochen der Diazoniumchloride mit Zinnchlorürlösung (B. **22**, R. 741).

d) Einwirkung von unterphosphoriger Säure auf die Diazoniumsalze (B. **35**, 162; A. **320**, 143).

e) Lösen der Diazoverbindung in Aetznatron und Versetzen mit Zinnoxydulnatron (B. **36**, 813). Als Nebenproducte entstehen häufig auch Diphenylverbindungen (S. 132). Isodiazotate (S. 127) werden durch Zinnoxydulnatron nicht reducirt (B. **36**, 2065).

f) Durch Kochen der Diazoniumsalze mit Ameisensäure entstehen fast ausschliesslich die zugehörigen Kohlenwasserstoffe:

$$C_6H_5N_2Cl + HCOOH = C_6H_6 + N_2 + CO_2 + HCl.$$

Eisessig liefert als einziges Product die Acetylphenole (B. **23**, 1632; C. 1907 I, 1031).

2. Ersatz der Diazogruppe durch Halogene: a) Man behandelt die Diazobenzolsalze mit Halogenwasserstoffsäuren. Am leichtesten wirkt von den vier Halogenwasserstoffsäuren die Jodwasserstoffsäure:

$$C_6H_5N_2.OSO_3H + HJ = C_6H_5J + N_2 + SO_4H_2.$$

Die Halogenwasserstoffsäuren verwendet man oft in Eisessiglösung.

Man kann auch so verfahren, dass man die Brom- oder Jodhydrate der Basen mit Salpetersäure behandelt.

b) Man lässt concentrirte Halogenwasserstoffsäuren auf Diazoamidoverbindungen (S. 133) einwirken, eine Reaction, die besonders für die Darstellung von Fluor- und Chlorverbindungen empfohlen wird (B. **21**, R. 97):

$$C_6H_5.N{:}N{-}NH.C_6H_5 + 2HFl = C_6H_5Fl + N_2 + FlH.NH_2.C_6H_5.$$

c) Chlor- und Bromverbindungen entstehen auch durch Erhitzen der Platinchlorid- oder Platinbromiddoppelverbindungen der Diazochloride oder Diazobromide für sich oder besser mit Soda oder Chlornatrium gemischt:

$$(C_6H_5N_2Cl)_2PtCl_4 = 2C_6H_5Cl + 2N_2 + Pt + 2Cl_2$$

d) Zur Darstellung von Bromverbindungen eignen sich die sog. Diazobenzolperbromide, die durch Kochen mit Alkohol in die Bromide übergehen, wobei der Alkohol zu Aldehyd oxydirt wird:

$$C_6H_5N_2Br_3 + CH_3CH_2OH = C_6H_5Br + N_2 + 2HBr + CH_3CHO.$$

Die sämtlichen unter a), b), c) und d) geschilderten Reactionen wurden bereits von P. Griess beobachtet, an sie schliesst sich eine von Sandmeyer entdeckte Reaction (B. **17**, 2650; **23**, 1880), die einer weitgehenden Verallgemeinerung fähig war. Dieselbe beruht auf durch Kupferoxydulsalze bewirkten Zersetzungen der Diazosalze:

e) Versetzt man eine wässerige Lösung von Diazobenzolchlorid mit Kupferchlorür, so entsteht zunächst eine additionelle Verbindung $C_6H_5N_2Cl.Cu_2Cl_2$, die sich beim Erwärmen umsetzt in C_6H_5Cl (B. **19**, 810; **23**, 1628; A. **272**, 141; B. **33**, 2544):

$$C_6H_5N_2Cl(Cu_2Cl_2) = C_6H_5Cl + N_2 + Cu_2Cl_2.$$

In ähnlicher Weise wirkt auf die entsprechenden Diazobenzolsalze Kupferbromür und Kupferjodür. Lässt man auf ein Diazoniumchlorid Kupferbromür einwirken, so entsteht unter geeigneten Bedingungen vorwiegend das entsprechende Brombenzol, ein Beweis, dass das Kupferhalogenür wesentlich an der Reation betheiligt ist.

Eine ebenfalls sehr verallgemeinerungsfähige Abänderung dieses Verfahrens besteht darin, die Diazoverbindung bei Gegenwart von Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure mit Kupferpulver zu behandeln; letzteres scheint im wesentlichen katalytisch zu wirken (B. **23**, 1218; **25**, 1091 Anm.).

3. Ersatz der Diazogruppe durch Hydroxyl. a) Kocht man die Diazoniumsalze, am besten die Sulfate, mit Wasser oder einer wässerigen Lösung von Kupfersulfat, so wird die Diazogruppe durch Hydroxyl ersetzt, wie oben S. 122 schon erwähnt wurde:

$$C_6H_5N_2Br + H_2O = C_6H_5OH + N_2 + HBr$$
$$C_6H_5N_2NO_3 + H_2O = C_6H_5OH + N_2 + NO_3H$$
$$C_6H_5N_2SO_4H + H_2O = C_6H_5OH + N_2 + SO_4H_2.$$

Bei negativ substituirten Diazoniumsalzen versagt die Methode häufig. Sie gelingt jedoch auch in diesen Fällen, wenn man das Wasser durch eine Mischung von verdünnter Schwefelsäure und Natriumsulfat ersetzt (C. 1905 II, 617).

Bei der Zersetzung der Diazonitrate entstehen als Nebenproducte Nitrophenole. Geschwindigkeit der Phenolspaltung s. A. **325**, 292; B. **31**, 3519).

4. Ersatz der Diazogruppe durch die Sulfhydratgruppe. Erwärmt man das Diazid der Sulfanilsäure (S. 176), ein cyclisches Diazoniumsalz, mit alkoholischem Kaliumsulfid (B. **20**, 350), so entsteht das Kaliumsalz der p-Thiophenolsulfosäure:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]N_2 \\ [4]SO_3\end{matrix}\right\rangle + K_2S = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]SK \\ [4]SO_3K\end{matrix}\right. + N_2.$$

Mercaptan vereinigt sich mit dem Sulfanilsäurediazid zu einer Verbindung, die sich beim Erwärmen zersetzt in Thiophenolaethylaether-p-sulfosäure:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N_2 \\ SO_3\end{matrix}\right\rangle \xrightarrow{C_2H_5SH} C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N_2SC_2H_5 \\ SO_3H\end{matrix}\right. \xrightarrow{-N_2} C_6H_4\left\langle\begin{matrix}SC_2H_5 \\ SO_3H\end{matrix}\right. .$$

Mit xanthogensauren Salzen (Bd. I) bilden die Diazoniumsalze aromatische Xanthogensäureester, wie $C_6H_5S.CSOC_2H_5$, welche beim Verseifen Thiophenole liefern (J. pr. Ch. [2] **41**, 184).

Mit Thioglycolsäure (Bd. I) reagiren die Diazoniumsalze unter Bildung schwer löslicher Glycolate wie $C_6H_5N_2.S.CH_2COOH$, die beim Erwärmen unter Abspaltung von Stickstoff in *Arylthioglycolsäuren* z. B. $C_6H_5S.CH_2COOH$ übergehen (C. 1908 I, 1221).

Die Bildung von Di-p-nitrophenyldisulfid durch Zersetzung des entsprechenden Diazosulfids und -mercaptans wurde schon oben (S. 127) erwähnt.

5. Ersatz der Diazogruppe durch den Sulfinsäurerest wird erzielt, wenn man in Lösungen von Diazoniumsulfaten schweflige Säure einleitet oder mit alkoh. SO_2-Lösung unter Zusatz von Bisulfit behandelt und darauf mit Cu-Pulver zersetzt (B. **32**, 1136; C. 1902 I, 959).

$$C_6H_5N_2(SO_4H) + SO_2 + Cu = C_6H_5SO_2H + N_2 + SO_4Cu.$$

6. Ersatz der Diazogruppe durch die Nitrogruppe. Man fügt die Diazobenzolnitritlösung zu frisch gefälltem Kupferoxydul oder zersetzt die Lösungen von Diazoniumnitrat-Quecksilbernitrit $C_6H_5N_2NO_3.Hg(NO_2)_2$ mit Kupferpulver (B. **33**, 2551).

7. In einzelnen Fällen lässt sich die Diazogruppe auch durch Aminreste substituiren, so in dem Diazid der Amidoanthrachinonsulfosäure durch Behandlung mit Ammoncarbonat oder Aminen (B. **35**, 2593).

8. Ersatz der Diazogruppe durch die Cyangruppe. Diese Reaction verknüpft die Nitroamidobenzole mit den Nitrobenzoësäuren und diese mit den Phtalsäuren durch glatte Uebergänge, eine Thatsache, deren Bedeutung in anderem Zusammenhang bereits S. 39 hervorgehoben wurde. Man fügt zu einer mit Cyankalium versetzten Kupfervitrollösung eine Diazobenzolchlorid-Lösung (B. **20**, 1495; **23**, 1630) (vgl. S. 128):

$$C_6H_5N_2CN = C_6H_5CN + N_2.$$

9. In gleicher Weise findet bei der Einwirkung von Rhodankalium und Kupferrhodanür auf Diazosalze der Ersatz der Diazogruppe durch die Rhodangruppe statt (vgl. S. 126) (B. **23**, 770).

10. Versetzt man eine Lösung von Diazobenzolsulfat mit cyansaurem Kalium und darauf mit Kupferpulver (B. **25**, 1086), so entsteht Phenylisocyanat oder *Carbanil* (S. 106).

11. Bildung von Diphenylverbindungen aus Diazoverbindungen. Diphenylverbindungen entstehen häufig als Nebenproducte bei der Behandlung von Diazoverbindungen mit Reductionsmitteln, wie Zinnchlorür (B. **18**, 965), Alkohol und Kupferpulver (B. **23**, 1226), Alkohol allein oder Natriumaethylat (B. **28**, R. 389), aber auch bei der Einwirkung von Wasser, von Phenol (s. o. S. 129 und B. **23**, 3705), sowie von Ferridcyankalium (B. **26**, 471). In aromatische Kohlenwasserstoffe und heterocyclische Verbindungen, wie Thiophen, Pyridin, Chinolin wird durch Diazobenzolchlorid die Phenylgruppe eingeführt, besonders leicht bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (B. **26**, 1994):

$$C_6H_5N_2Cl + C_6H_6 \xrightarrow{Al_2Cl_6} C_6H_5C_6H_5 + N_2 + HCl.$$

Auch in den Diazooxyden, Diazosulfiden und Isodiazohydraten (S. 126, 127), wird der Diazorest leicht durch cyclische Reste ersetzt (B. **28**, 404; **29**, 165, 274, 452):

$$[NO_2C_6H_4N_2]_2S + 2C_6H_6 = 2NO_2C_6H_4.C_6H_5 + N_2 + H_2S.$$
$$C_6H_5N_2OH + C_5H_5N \text{ (Pyridin)} = C_6H_5.C_5H_4N + N_2 + H_2O.$$

12. Behandelt man Diazoniumsalze mit ammoniakalischer Kupferoxydullösung, so werden sie meist unter N-Entwickelung in Azobenzole übergeführt:

$$2C_6H_5N_2Cl + Cu_2O = C_6H_5N{:}NC_6H_5 + N_2 + CuCl_2 + CuO;$$

die Diazoniumsalze aus o- und p-Nitranilin und aus Anthranilsäure geben dagegen die entsprechenden Diphenylderivate (A. **320**, 122).

13. Bei der Einwirkung gesättigter Ferrocyankaliumlösung auf Diazoniumsalze verlaufen die Reactionen 11 und 12 gleichzeitig unter Bildung von Azoverbindungen der Diphenylreihe. Aus Benzoldiazoniumchlorid entsteht Benzolazodiphenyl: $C_6H_5N{:}NC_6H_4.C_6H_5$ (C. 1907 I, 1789).

Andere Reactionen der Diazoverbindungen, bei denen keine Abspaltung von Stickstoff stattfindet. 1. Durch Reduction gehen die Diazosalze in Phenylhydrazine über (S. 149).

Durch Einwirkung von Benzoldiazoniumchlorid auf Zinkaethyl in aetherischer Lösung entstehen aethylirte Phenylhydrazine und daneben Diaethylbenzidin (B. **35**, 4179; C. 1905 I, 79).

2. Durch Oxydation in alkalischer Lösung werden die Diazoverbindungen in Nitrosobenzol (S. 78) und Phenylnitroamin oder Diazobenzolsäure (S. 120) umgewandelt.

3. Besonders bemerkenswerth ist das Verhalten der Diazoverbindungen gegen Ammoniak, Alkylaniline, Anilin und verwandte Basen, sowie gegen Phenole, wobei Diazoimido- (S. 138), Diazoamido- (s. unten) und Amido- oder Oxyazoverbindungen (S. 143) entstehen. Erst bei den genannten Körperklassen werden diese wichtigen Reactionen eingehend erörtert.

4. Durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen auf Substanzen, die die Gruppe $CH_2.CO$ enthalten, entstehen Hydrazone oder gemischte Azoverbindungen (S. 143). Die primär gebildeten Hydrazone setzen sich häufig mit weiteren Diazobenzolsalzmengen um in die sog. *Formazyl*verbindungen, die zu der Klasse der Amidine gehören (vgl. S. 165 u. Bd. I) (B. **27**, 147, 320, 1679; **29**, 1386; **31**, 3122; **32**, 2880).

9. Diazoamido-, 10. Disdiazoamidoverbindungen.

Die Diazoamidoverbindungen leiten sich von einem noch unbekannten Stickstoffwasserstoff NH=N-NH_2, dem Triazen (A. **305**, 65), dem *Amidin der salpetrigen Säure*, ab, indem der Wasserstoff der Imidogruppe durch einen aromatischen Rest wie Phenyl, Tolyl u. a. m., der Wasserstoff der Amidogruppe durch aliphatische oder aromatische Reste ersetzt ist: gemischte und rein aromatische Diazoamidoverbindungen. Die Disdiazoamidoverbindungen sind Abkömmlinge des ebenfalls unbekannten Stickstoffwasserstoffs NH=N–NH–N=NH.

Bildungsweisen der Diazoamidoverbindungen. Sie entstehen durch Umsetzung von primären und secundären Aminen mit Diazosalzen: 1a) Primäre Amine liefern je nach den Versuchsbedingungen Diazoamido- oder Disdiazoamidokörper. Diazoamidoverbindungen entstehen bei Einwirkung aequimolecularer Mengen Diazoniumsalz und primärem Amin:

$$C_6H_5N_2.Cl + NH_2C_6H_5 = C_6H_5N{:}N.NHC_6H_5 + HCl.$$

Substituirte Aniline, welche den Substituenten in p- oder o-Stellung enthalten, reagiren im wesentlichen wie Anilin selbst, dagegen tritt bei den metasubstituirten, wie m-Toluidin die Bildung von Amidoazoverbindungen (vgl. S. 143) in den Vordergrund (J. pr. Ch. [2] **65**, 401).

Diazoamidoverbindungen entstehen auch, wenn Alkalinitrit bei Abwesenheit von Mineralsäuren auf die Salze primärer Amine einwirkt:

$$2C_6H_5NH_2HCl + NO_2K = C_6H_5N{:}N.NH.C_6H_5 + KCl + HCl + 2H_2O.$$

1b) Lässt man dagegen in alkalisch alkoholischer Lösung auf zwei Molecüle Diazobenzolsalz ein Molecül Anilin einwirken, so entsteht eine Disdiazoverbindung, die man auch erhält bei der Umsetzung von Diazobenzolchlorid mit Diazoamidobenzol (B. **27**, 703):

$$2C_6H_5N_2Cl + C_6H_5NH_2 = \begin{matrix}C_6H_5N{:}N\\C_6H_5N{:}N\end{matrix}\!\!>NC_6H_5 + 2HCl.$$

$$C_6H_5N_2Cl + C_6H_5N{:}N.NHC_6H_5 = \begin{matrix}C_6H_5N{:}N\\C_6H_5N{:}N\end{matrix}\!\!>NC_6H_5 + HCl.$$

Primäre aliphatische Amine reagiren mit Diazobenzolchlorid besonders leicht unter Bildung von Disdiazoamidoverbindungen, so dass die

Isolirung der einfachen fettaromatischen Diazoamidoverbindungen nur unter besonderen Arbeitsbedingungen gelingt (B. **38**, 2328).

Lässt man in kaltes conc. Ammoniak eine Diazobenzolsalzlösung einfliessen, so entsteht ausschliesslich Disdiazobenzolamid $C_6H_5N{:}N.NH.N{:}NC_6H_5$ (B. **28**, 171).

Die norm. Diazoalkalisalze (S. 126) liefern ebenfalls Diazoamidoverbindungen; über die sich dabei abspielenden Vorgänge s. B. **29**, 289. Die aus den normalen Salzen durch Umlagerung hervorgehenden Isodiazosalze sind jedoch im allgemeinen nicht reactionsfähig.

1c) Secundäre aromatische und aliphatische Basen liefern secundäre aromatische oder gemischte fett-aromatische Diazoamidoverbindungen (B. **8**, 148, 843; C. 1905 I, 1539).

2. Diazoamidoverbindungen entstehen auch durch Einwirkung von freier salpetriger Säure auf alkoholische Lösungen freier primärer Amine, indem sich das zunächst entstehende freie Diazobenzolhydrat oder -anhydrid (vgl. S. 126) mit Anilin umsetzt:

$$C_6H_5N_2.OH + NH_2C_6H_5 = C_6H_5N{:}N.NHC_6H_5 + H_2O.$$

Lässt man Nitrite, wie Silbernitrit, auf freies Anilin wirken, so entstehen Salze der Diazoamidoverbindungen $C_6H_5N_2.NAgC_6H_5$ (B. **29**, R. 1158).

3. Eine Methode, welche sich besonders zur Darstellung gemischter fettaromatischer Diazoamidoverbindungen eignet, beruht auf der Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf die Arylester der Stickstoffwasserstoffsäure. Hierbei entstehen zunächst Mg-haltige Additionsproducte, aus denen durch Wasser die Diazoamidoverbindungen in Freiheit gesetzt werden (B. **38**, 683):

$$C_6H_5.N\left\langle{N \atop {\Vert \atop N}}\right. + CH_3.Mg.J = C_6H_5.N{:}N.N(MgJ)CH_3$$

$$C_6H_5N{:}N.N(MgJ)CH_3 + H_2O = C_6H_5N{:}N.NHCH_3 + MgJ(OH).$$

4. Auch aus Nitrosaminen und primären Aminen entstehen Diazoamidoverbindungen.

Aus Diphenylnitrosamin und p-Toluidin wird z. B. Diazoamidotoluol erhalten, so dass die Nitrosogruppe des Nitrosamins ähnlich wie salpetrige Säure auf das primäre Amin wirkt (vgl. B. **27**, 655).

Auch Nitrosoacetanilid (S. 120) setzt sich mit Anilin um, wobei sich Essigsäure neben Diazoamidobenzol bildet. Wendet man auf je zwei Mol. Nitrosoacetanilid ein Mol. Anilin an und lässt die Substanzen in alkalischer Lösung aufeinander einwirken, so wird eine aromatische Disdiazoamidoverbindung erhalten:

$${C_6H_5 \atop CH_3CO}\!\!>\!N{-}NO + NH_2C_6H_5 = C_6H_5NH{-}N{=}NC_6H_5 + CH_3COOH$$

$$2\,{C_6H_5 \atop CH_3CO}\!\!>\!N{-}NO + NH_2C_6H_5 = {C_6H_5N{=}N \atop C_6H_5N{=}N}\!\!>\!NC_6H_5 + 2CH_3COOH.$$

Reactionsverlauf bei der Bildung von Diazoamidoverbindungen. Sehr bemerkenswerth ist die Thatsache, dass z. B. aus Diazobenzolchlorid und p-Toluidin dasselbe Diazobenzol-p-amidotoluol entsteht, wie aus Diazo-p-toluolchlorid und Anilin, obgleich man dabei das Auftreten verschiedener Verbindungen hätte erwarten sollen:

$$C_6H_5N_2Cl + NH_2[4]C_6H_4[1]CH_3 \dashrightarrow \text{I. } C_6H_5N{=}N.NH[4]C_6H_4[1]CH_3$$
$$CH_3[1]C_6H_4[4]N_2Cl + NH_2C_6H_5 \dashrightarrow \text{II. } CH_3[1]C_6H_4[4]N{=}N.NHC_6H_5.$$

Auch nach Bildungsweise 3) werden durch Umsetzung von Phenylazid mit p-Tolylmagnesiumbromid und von p-Tolylazid mit Phenylmagnesiumbromid identische Producte erhalten.

Zur Feststellung der Constitution der entstehenden Substanzen ist deren Umsetzung mit Phenylisocyanat geeignet; mit demselben verbindet sich z. B. Diazobenzol-p-amidotoluol zu einem Harnstoff, dem je nach der Constitution der Diazoamidoverbindungen entweder die der Formel I entsprechende Formel I' oder die der Formel II entsprechende Formel II' zukommen muss:

$$\text{I}'.\ CO\begin{cases} NHC_6H_5 \\ N\begin{cases}[4]C_6H_4[1]CH_3 \\ N{=}N.C_6H_5\end{cases}\end{cases} \longrightarrow CO\begin{cases} NHC_6H_5 \\ NH[4]C_6H_4[1]CH_3 \end{cases} + C_6H_5OH + N_2$$

$$\text{II}'.\ CO\begin{cases} NHC_6H_5 \\ N\begin{cases}C_6H_5 \\ N{=}N[4]C_6H_4[1]CH_3\end{cases}\end{cases} \rightarrow CO\begin{cases} NHC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{cases} + CH_3[1]C_6H_4[4]OH + N_2.$$

Zerlegt man den Harnstoff mit verdünnter Schwefelsäure, so entsteht Phenyl-p-tolylharnstoff, Phenol und Stickstoff, während nach Formel II' sich sym. Diphenylharnstoff, p-Kresol und Stickstoff ergeben müsste. Das Diazobenzol-amido-p-toluol ist daher nach Formel I constituirt.

Die Imidogruppe scheint sich meist an das negativere (z. B. NO_2- oder Br-substituirte) Radical zu binden. Ueber einen Versuch zur Erklärung dieser eigenartigen Erscheinung s. B. **21**, 2578; vgl. auch B. **40**, 2395.

Diazoamidoverbindungen aus primären aromatischen Basen.

Diazobenzolamid, *Phenyltriazen* $C_6H_5N{:}N.NH_2$, F. 50° unter Zers. Das Diazobenzolamid ist die denkbar einfachste aromatische Diazoamidoverbindung. Seine Darstellung gelingt nicht durch Einwirkung von Ammoniak auf Benzoldiazoniumchlorid, da hierbei lediglich Disdiazobenzolamid gebildet wird. Man erhält es durch Reduction von Diazobenzolimid (S. 139) mit Zinnchlorür und HCl-haltigem Aether bei −18°:

$$C_6H_5N\langle\overset{N}{\underset{N}{|}} + 2H = C_6H_5N{:}N.NH_2.$$

Das Cuprosalz bildet gelbe, prismatische Krystalle. Das Diazobenzolamid ist ausserordentlich unbeständig. Beim Aufbewahren zersetzt es sich nach kurzer Zeit, momentan bei der Berührung mit Säuren in Anilin und Stickstoff. Mit Phenylisocyanat vereinigt es sich zum Benzolazo-phenyl-harnstoff $C_6H_5N{:}N.NHCO.NHC_6H_5$. Durch Oxydationsmittel wie Kaliumhypobromit oder ammoniakalische Silberlösung wird es zu Diazobenzolimid oxydirt (B. **40**, 2376).

Diazoamidobenzol, *Benzoldiazoanilid, Diazobenzolanilid* (B. **14**, 2443 Anm.) $C_6H_5N{=}N{-}NHC_6H_5$, F. 96°, explodirt beim Erhitzen auf höhere Temperatur. Es entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in die gekühlte alkoholische Anilinlösung (Griess, A. **121**, 258), beim Mengen von Diazobenzolnitrat mit Anilin (B. **7**, 1619), beim Mischen von Anilinchlorhydrat (B. **8**, 1074) oder Anilinsulfatlösung mit kalter Natriumnitritlösung (B. **17**, 641; **19**, 1953; **20**, 1581). Durch Vereinigung von Diazobenzolimid (S. 139) mit Phenylmagnesiumbromid (S. 171) bildet sich ein Salz $C_6H_5N_2N(MgBr)C_6H_5$ des Diazoamidobenzols, aus welchem letzteres beim Zersetzen mit Wasser entsteht (B. **36**, 910). Es bildet goldgelbe glänzende Blättchen oder Prismen. In Wasser ist es unlöslich,

schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Benzol. Seine Umsetzungen werden weiter unten besprochen, die merkwürdigste ist die Umlagerung in das isomere *Amidoazobenzol* (s. S. 144).

Seine Salze sind sehr unbeständig, aber mit Salzsäure und Platinchlorid bildet es ein Doppelsalz $(C_{12}H_{11}N_3.HCl)_2PtCl_4$, das in röthlichen Nadeln krystallisirt. Mengt man die alkoholische Lösung von Diazoamidobenzol mit Silbernitratlösung, so scheidet sich die Verbindung $C_6H_5.N_2.NAg.C_6H_5$ in röthlichen Nadeln aus. Mit Natrium in aetherischer Lösung geht es in $C_6H_5NNaN{=}N.C_6H_5$ über, das durch Wasser zersetzt wird (B. **27**, 2315); Cupro-Salz: C. 1900 I, 659. **Benzoldiazoacetanilid** $C_6H_5N{:}N{:}N(COCH_3)C_6H_5$ schmilzt bei 130° unter Zersetzung und wird durch Stehen von Diazoamidobenzol mit Essigsäureanhydrid in Toluollösung erhalten (B. **24**, 4156).

Von den drei Diazoamidotoluolen ist nur das **Diazo-p-amidotoluol**, F. 91°, beständig. Die Diazoamidoverbindungen von o- und m-Toluidin lagern sich sofort in die isomeren Amidoazoverbindungen um.

Diazoamidoverbindungen mit zwei verschiedenen aromatischen Resten: Gemischte Diazoamidoverbindungen, wie **Diazobenzol-p-amidobrombenzol**, F. 91° (B. **20**, 3012), o-, m-, p-**Dinitro-diazoamidobenzol**, F. 196°, 194°, 228° (B. **27**, 2201; **28**, R. 303), **Diazobenzol-p-amidotoluol** können aus den Diazoverbindungen der beiden Componenten mit den freien Amidoverbindungen erhalten werden, also Diazobenzol-p-amidotoluol sowohl aus Diazobenzolsalz mit p-Toluidin, als aus p-Diazo-toluolsalz mit Anilin. Sie entstehen ferner nach Bildungsweise 3). Näheres s. S. 134.

Disdiazobenzolamid $(C_6H_5N{:}N)_2NH$ (B. **27**, 899), äusserst zersetzlich. **Disdiazobenzolanilid** $C_6H_5N{=}N{-}N(C_6H_5){-}N{=}NC_6H_5$, gelbe glänzende Blättchen, die bei 80—81° im Schmelzröhrchen verpuffen, entsteht nach Bildungsweise 4) (B. **27**, 703, 2597; C. 1905 I, 517).

Gemischte fett-aromatische Diazoamidoverbindungen. **Diazobenzolmethylamid**, *Methylphenyltriazen* $C_6H_5N{:}N.NHCH_3$, farblose Tafeln, F. 37°, entsteht aus Diazobenzolimid (S. 139) und Methylmagnesiumjodid. Mit Wasserdämpfen ist es unzersetzt flüchtig. Mit Säuren zerfällt es in Anilin, Stickstoff und die Ester des Methylalkohols: Chlormethyl, Essigsäuremethylester, Benzoësäuremethylester. Mit Phenylisocyanat vereinigt es sich zu einem **Harnstoff**, F. 104°, der durch Salzsäure in Benzoldiazoniumchlorid und Methylphenylharnstoff gespalten wird. **Methylphenyltriazenkupfer** $C_6H_5N_3CuCH_3$, orangegelbe Prismen, die bei 187° u. Zers. schmelzen. **Acetylmethylphenyltriazen** $C_6H_5N{:}N.N(COCH_3)CH_3$, F. 35° (B. **38**, 678). **Diazobenzolaethylamid**, farblose Krystalle, F. 31°. p-**Tolylmethyltriazen** $CH_3C_6H_4N{:}N.NHCH_3$, F. 81,5° (B. **40**, 2397). **Diazobenzol-dimethylamin** $C_6H_5N{=}N.N(CH_3)_2$, gelbliches Oel (B. **8**, 148). **Diazobenzolpiperidin** $C_6H_5N{=}N.NC_5H_{10}$, F. 43°. Die Diazopiperidine dienen zweckmässig zur Darstellung von Fluorverbindungen (S. 62).

Benzolazocyanamid, *Phenylcyantriazen* $C_6H_5N{:}N.NHCN$ oder $C_6H_5NH.N{:}N.CN$, farblose Blättchen, die bei 72° verpuffen. Das Kaliumsalz entsteht durch Erhitzen von Diazobenzolimid mit Cyankalium in alkoholischer Lösung. Durch Säuren wird es in Diazobenzol und Harnstoff gespalten:

$$C_6H_5N{:}N.NHCN + 2H_2O = C_6H_5N_2OH + CO(NH_2)_2.$$

Durch Methylirung des Kaliumsalzes entsteht das **Methylphenylcyantriazen** $C_6H_5(CH_3)N.N{:}NCN$, F. 69—70°, das durch Säuren in Methylanilin, Stickstoff und Cyansäure zerfällt (B. **37**, 2374).

Disdiazobenzolmethylamin $(C_6H_5N{=}N)_2NCH_3$, hellgelbe, bei 112° schmelzende Nadeln. **Disdiazobenzolaethylamin**, F. 70° (B. **22**, 934).

Die Umsetzungen der Diazoamidoverbindungen. 1. Die merkwürdigste Eigenschaft derjenigen Diazoamidoverbindungen, die in p-Stellung zu der NH-Gruppe ein vertretbares Wasserstoffatom enthalten, ist ihre Fähigkeit, sich in isomere p-Amidoazoverbindungen umzulagern. Die Amidogruppe steht in der Amidoazoverbindung in p-Stellung zur Bindungsstelle (s. S. 143):

$$C_6H_5N{=}N{-}NHC_6H_5 \longrightarrow C_6H_5N{=}N[1]C_6H_4[4]NH_2.$$

Diese Umwandlung erfolgt bei Gegenwart einer kleinen Menge Anilinsalz in einigen Tagen. Man kann sich die Umsetzung so vorstellen, dass stets eine gleich grosse Anilinmenge entsteht, als zu der Umsetzung verbraucht wird, folglich reicht eine kleine Menge Anilinsalz hin, um eine grosse Menge Diazoamidobenzol in Amidoazobenzol umzuwandeln (Kekulé, Z. f. Ch. [1866] 689; B. **25**, 1376). Die Geschwindigkeit der Umwandlung ist proportional der Stärke der Säure, deren Anilinsalz man anwendet (B. **29**, 1899). Aus einem gegen Säuren nahezu indifferenten Körper, wie Diazoamidobenzol, entsteht eine starke Base, wie Amidoazobenzol. Derartige intramoleculare Atomverschiebungen, bei denen sich indifferente Verbindungen in starke Basen oder starke Säuren umlagern, sind verschiedene bekannt, z. B. die Umlagerung von Hydrazobenzol in Benzidin, von Benzil in Benzilsäure u. a. m. (vgl. S. 147).

2. Durch Säureanhydride kann der Imidowasserstoff der Diazoamidobenzole durch Säureradicale ersetzt werden (s. o. Benzoldiazoacetanilid).

3. Mit Phenylisocyanat vereinigen sich die Diazoamidoverbindungen zu Harnstoffderivaten. Ueber die Bedeutung dieser Reaction vgl. S. 135.

4. Während bei den genannten Reactionen die Diazoamidoverbindung sich nicht spaltet, erfolgt sehr leicht eine Spaltung beim Behandeln mit Mineralsäuren, wobei die Diazoamidoverbindungen in die Componenten zerfallen, aus denen sie entstehen: in Diazoniumsalze, resp. deren Zersetzungsproducte und die Salze der vorher mit dem Diazorest verbundenen Basen. Daher werden die Diazoamidoverbindungen auch bei Gegenwart von Säuren durch salpetrige Säure völlig in Diazobenzolsalze umgewandelt. Zu Constitutionsbestimmungen unsymmetrischer Diazoamidoverbindungen ist diese Methode der Spaltung nicht geeignet, da sie nicht eindeutig verläuft. So entsteht aus Benzoldiazoamido-p-toluol beim Behandeln mit verd. Schwefelsäure Anilin, p-Toluidin, Phenol und p-Kresol. Besonders wertvoll erwies sich das Verhalten der Diazoamidoverbindungen gegen conc. Fluorwasserstoffsäure unter Anwendung der Diazopiperidine zur Darstellung von Fluorbenzolen (Wallach, A. **243**, 220):

$$C_6H_5N{=}N.NC_5H_{10} + 2HFl = C_6H_5Fl + N_2 + HFl.HNC_5H_{10}.$$

5. Durch Kochen mit Wasser liefern die Diazoamidoverbindungen Phenole neben Basen.

6. Durch Reduction der Diazoamidoverbindungen ist es nicht gelungen, die Hydrazoamidoverbindungen, z. B. $C_6H_5NH{-}NH{-}NHC_6H_5$ zu erhalten, es findet vielmehr stets Spaltung in ein Phenylhydrazin und ein Anilin statt.

7. Beim Kochen mit schwefliger Säure in alkoholischer Lösung wird die Diazogruppe durch die Sulfogruppe ersetzt:

$$C_6H_5N_2NHC_6H_5 + 2SO_2 + 2H_2O = C_6H_5SO_3H + N_2 + C_6H_5NH_2.SO_3H_2.$$

11. Diazooxyamidoverbindungen.

Diese Verbindungen entstehen 1. aus Diazoverbindungen mit β-Alkyl- und Alphylhydroxylaminen, — auch aus Oximen und Diazoverbindungen entstehen ähnliche Substanzen (vgl. B. **32**, 1546; A. **353**, 228) —, 2. aus Phenylhydrazinen mit Nitrosobenzolen, im letzteren Falle unter Abspaltung von Wasserstoff. Verwendet man bei dieser Reaction α-alkylirte Phenylhydrazine, so entstehen Substanzen, wie $C_6H_5N(CH_3)N\underset{O}{\diagdown\diagup}NC_6H_5$ oder $C_6H_5N(CH_3)N{:}N({:}O)C_6H_5$, also Analoga der Azoxyverbindungen (S. 140).

Diazooxyamidobenzol $C_6H_5N_2.N(OH)C_6H_5$, F. 127°, gelbliche, seidenglänzende Nadeln, aus Nitrosobenzol mit Phenylhydrazin oder aus Diazobenzol mit Phenylhydroxylamin. **Benzoldiazooxyamidomethan** $C_6H_5N_2.N(OH)CH_3$, F. 70°, aus β-Methylhydroxylamin und Diazobenzolchlorid (B. **30**, 2278). **Benzoldiazooxyphenylmethylamid** $C_6H_5(N_2O).N(CH_3)C_6H_5$, F. 72°, aus Nitrosobenzol und α-Methylphenylhydrazin (S. 152), ist mit Wasserdämpfen flüchtig, giebt bei der Reduction Benzoldiazophenylmethylamid neben anderen Körpern (B. **32**, 3554). Weitere Diazooxyamidoverbindungen s. C. 1909 II, 18.

12. Diazoimidoverbindungen.

Die Diazoimidoverbindungen sind Aether der *Stickstoffwasserstoffsäure*, sie entstehen: 1) Durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Diazobenzolperbromide:

$$C_6H_5N_2.Br_3 + NH_3 = C_6H_5N\langle{}^{N}_{\dot{N}} + 3HBr.$$

2. Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Diazobenzolsulfat (B. **25**, 372; **26**, 1271):

$$C_6H_5N_2OSO_3H + NH_2OH = C_6H_5N_3 + H_2O + SO_4H_2.$$

Das Hydroxylamin kann zuweilen durch die Salze der Hydroxylamindisulfosäure ersetzt werden (B. **33**, 3408).

3. Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Phenylhydrazinchlorhydrat, indem die zunächst entstehenden Nitrosophenylhydrazine unter Abspaltung von Wasser in Phenyldiazoimide übergehen (B. **35**, 1032):

$$C_6H_5N\langle{}^{NH_2}_{NO} = C_6H_5N\langle{}^{N}_{\dot{N}} + H_2O.$$

4. Aus Phenylhydrazin und Diazobenzolsulfat (B. **20**, 1528; **21**, 3415; **33**, 2741; J. pr. Ch. [2] **66**, 336):

$$\begin{matrix}C_6H_5NHNH_2\\C_6H_5N_2OSO_3H\end{matrix} \longrightarrow C_6H_5N\langle{}^{NH_2}_{N:NC_6H_5} \rightarrow C_6H_5N\langle{}^{N}_{\dot{N}} + C_6H_5NH_2.$$

5. Aus Hydrazin und Diazobenzolsulfat entstehen einerseits Diazobenzolimid und Ammoniak, andrerseits Anilin und Azoimid oder Stickstoffwasserstoffsäure als Nebenproducte, Reactionen, die auf Zerfall

desselben nicht gefassten Zwischenproductes $C_6H_5N{=}N{-}NHNH_2$ zurückzuführen sind (B. **26**, 88, 1271) (vgl. Buzylenverbindungen [S. 167]):

$$NH_3 + C_6H_5N_3 \longleftarrow C_6H_5N{:}N.NH.NH_2 \longrightarrow C_6H_5NH_2 + N_3H.$$

6. Durch Einwirkung von Natriumhypochlorit auf β-Phenylsemicarbazid (S. 160), wobei dasselbe zunächst zum Phenylazocarbonamid oxydirt wird, aus dem alsdann im Sinne der A. W. Hofmann'schen Umlagerung der Säureamide unter Zwischenbildung des Diazobenzolamids (S. 135) das Diazobenzolimid gebildet wird:

$$C_6H_5NH.NH.CONH_2 \longrightarrow C_6H_5N{:}N.CONH_2 \longrightarrow C_6H_5N{:}N.NH_2 \longrightarrow C_6H_5.N\langle{}^{N}_{N}\!\!\|.$$

Analog reagiren eine Reihe substituirter Phenylsemicarbazide (B. **40**, 3035).

7. Durch Oxydation von Diazobenzolamid (S. 135) mit Kaliumhypobromit oder ammoniakalischer Silberlösung (B. **40**, 2388).

Diazobenzolimid, *Stickstoffwasserstoffsäurephenylester,* $C_6H_5N_3$, $Kp._{12}$ 59^0, bildet ein gelbes Oel von betäubendem Geruch, das unter gewöhnlichem Druck erhitzt explodirt.

o-, m- und p-**Nitrodiazobenzolimid** $NO_2C_6H_4N_3$, F. 52^0, 55^0 und 74^0. p-**Bromdiazobenzolimid,** F. 20^0 (B. **33**, 3409). p-**Amidodiazobenzolimid** $NH_2C_6H_4N_3$, F. 62^0.

p-**Bistriazobenzol,** p-**Phenylenbisdiazoimid** $N_3C_6H_4N_3$, hellgelbe Tafeln, F. 83^0, entsteht aus Acetyl-p-phenylendiamin durch folgende Reactionen (C. 1906 I, 1338):

$$CH_3CONHC_6H_4NH_2 \longrightarrow CH_3CONHC_6H_4N_3 \longrightarrow NH_2C_6H_4N_3 \longrightarrow N_3C_6H_4N_3.$$

Umwandlungen der Diazobenzolimidoverbindungen. 1. Beim Kochen mit Salzsäure zerfallen sie in Stickstoff und Chloranilin (B. **19**, 313). 2. Beim Kochen mit Schwefelsäure zerfallen sie in Stickstoff und Amidophenole (B. **27**, 192). 3. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge werden die in o- oder p-Stellung nitrirten Diazobenzolimidoverbindungen zum Theil in Nitrophenole und Stickstoffwasserstoffsäure gespalten (B. **25**, 3328). 4. Beim Erhitzen für sich werden die orthonitrirten Diazoimide in Stickstoff und o-Dinitrosobenzole (S. 78) gespalten.

5. Mit Methylmagnesiumjodid und Phenylmagnesiumbromid bildet das Diazobenzolimid unter Spaltung des Stickstoffringes Salze von Diazoamido-Verbindungen (vgl. S. 134 u. 135).

6. Mit Cyankalium vereinigt sich das Diazobenzolimid zum Phenylcyantriazen (S. 136).

7. Mit Acetylendicarbonsäureester verbindet sich das Diazobenzolimid additionell, mit β-Ketoncarbonsäureestern, sowie mit Malonestern unter Austritt von Wasser bez. Alkohol zu fünfgliederigen heterocyclischen Ringsystemen der **Triazolgruppe** (B. **35**, 4041) z. B.:

$$N\langle{}^{N}_{NC_6H_5} + {}^{CH_2COOR}_{COCH_3} = N\langle{}^{N - CCOOR}_{N(C_6H_5).CCH_3} + H_2O.$$

8. Durch Kondensation von Diazobenzolimid mit Benzaldehydarylhydrazonen entstehen **Tetrazole** (B. **40**, 2402) z. B.:

$$C_6H_5N\langle{}^{N}_{N}\!\!\| + C_6H_5NH.N{:}CHC_6H_5 = C_6H_5N\langle{}^{N=N}_{N=CC_6H_5} + C_6H_5NH_2.$$

13. Azoxyverbindungen.

Bildungsweisen. 1. Durch Reduction von Nitro- und Nitrosoverbindungen mit methyl- oder aethylalkoholischer Kalilauge (B. **26**, 269; C. 1903 I, 324):

$$4C_6H_5NO_2 + 3HCH_2ONa = 2(C_6H_5N)_2O + 3HCO_2Na + 3H_2O.$$

Auch Natriumamalgam und Alkohol, Zinkstaub in alkoholischem Ammoniak, arsenige Säure in alkoholischer Lösung (B. **28**, R. 125) reduciren Nitroverbindungen zu Azoxyverbindungen. 2. Durch Oxydation von von Amido- und Azoverbindungen (Z. f. Ch. [1866] 309; B. **6**, 557; **18**, 1420; **36**, 3805), sowie durch freiwillige Oxydation von β-Phenylhydroxylamin (S. 79) an der Luft, wobei intermediär Nitrosobenzol entsteht, das sich mit noch unverändertem β-Phenylhydroxylamin zu Azoxybenzol vereinigt; über sterische Hinderung dieser Vereinigung s. S. 79.

Verhalten. 1. Durch Reduction beim Erhitzen mit Eisenfeile liefern sie Azoverbindungen, mit Schwefelammonium Hydrazoverbindungen, mit sauren Reductionsmitteln Amidoverbindungen als Spaltungs- und Umsetzungsproducte primär entstandener Hydrazoverbindungen. 2. Merkwürdig ist ihre Umlagerung beim schwachen Erwärmen mit conc. Schwefelsäure in Oxyazoverbindungen (Wallach und Belli, B. **13**, 525; vgl. B. **33**, 3192 u. C. 1903 I, 324).

Azoxybenzol, *Azoxybenzid* $C_6H_5-N\overset{O}{\diagup\!\!\!-\!\!\!\diagdown}N-C_6H_5$, F. 36°, bildet hellgelbe Nadeln (vgl. indessen C. 1903 I, 1083), die sich in Wasser nicht, leicht in Alkohol und Aether lösen. Bei der Destillation geht es zum Theil in Azobenzol und Anilin über, mit conc. SO_4H_2 in p-Oxyazobenzol neben anderen Producten (C. 1903 I, 324, 1082).

Ueber ein isomeres Azoxybenzol, F. 84°, das sich als Nebenproduct bei der Reduction von Nitrosobenzol mit alkoholischer Natronlauge bildet, s. B. **42**, 1364.

Durch Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid auf Azoxybenzol entsteht Benzolazodiphenyl $C_6H_5N_2C_6H_4.C_6H_5$ und Diphenylazodiphenyl $C_6H_5.C_6H_4N_2C_6H_4C_6H_5$ (C. 1904 I, 1491).

o- und p-**Nitroazoxybenzol,** F. 49° und 149°; die o-Verbindung giebt bei der Reduction *Phenylaznitroso-* und *Phenylazimidobenzol* (B. **32**, 3262). sym. o_2-**Dinitroazoxybenzol,** F. 175°, (B. **36**, 3813). sym. p_2-**Dinitroazoxybenzol,** F. 192°, entsteht durch Oxydation von p_2-Dinitroazobenzol (S. 142). sym. m-**Dinitroazoxybenzol,** F. 141°, aus m-Dinitrobenzol (B. **25**, 608; **38**, 4013). sym. m-**Diamidoazoxybenzol,** *Azoxyanilin*, F. 147° (B. **29**, R. 137). p-**Tetramethyldiamido-azoxybenzol,** F. 243°, aus Nitrosodimethylanilin. **Trinitroazoxybenzole** aus Azoxybenzol (B. **23**, R. 104), o-, m- und p-**Azoxytoluol,** F. 59°, 38° und 70°.

14. Azoverbindungen.

Die Azoverbindungen enthalten gleich den Diazoverbindungen eine aus zwei Stickstoffatomen bestehende Gruppe; während aber in letzteren die Gruppe N_2 nur mit einem Benzolkern und einem anorganischen Rest verbunden ist, verkettet sie in den Azokörpern zwei Benzolreste miteinander oder einen Benzolkern und ein aliphatisches Radical:

$C_6H_5-N=N-C_6H_5$	$C_6H_5-N=N-CH_3$
Azobenzol	Benzolazomethan.

In Folge dessen sind die Azokörper weit beständiger als die Diazokörper und reagiren nicht unter Ausscheidung von Stickstoff.

Mittelglieder zwischen den Diazo- und Azoverbindungen bilden die Diazobenzolcyanide, die Benzolazocarbonsäureabkömmliuge (S. 128) und andere ähnliche Substanzen.

Eintheilung und Nomenclatur. Man unterscheidet bei rein aromatischen Azokörpern symmetrische, bei denen die beiden Reste gleich sind, und unsymmetrische, bei denen die beiden Reste verschieden sind. Die Azokörper, in denen die Azogruppe ein aromatisches mit einem aliphatischen Radical verkettet, nennt man gemischte Azokörper.

Die Namen der unsymmetrischen Azokörper bildet man aus den Namen der beiden Körper, in denen die Azogruppe je ein Wasserstoffatom vertritt, getrennt durch das Wort -azo- also C_6H_5–N=N–$C_6H_4N(CH_3)_2$ Benzol-azo-dimethylanilin, C_6H_5–N=N–CH_3 Benzol-azo-methan. Enthalten die Benzolreste Substituenten, so bezeichnet man die Stellungen an dem einen Rest mit den Zahlen 1 bis 6, an dem anderen mit den Zahlen 1′ bis 6′, wobei die Azogruppe in 1,1′-Stellung vorausgesetzt wird.

Man kennt auch Disazo- und Trisazo-Verbindungen, welche zweimal oder dreimal die Azogruppe enthalten (B. **15**, 2812).

Bildungsweisen. 1. Durch gemässigte Reduction der Nitrokörper in alkalischer Lösung, denn in saurer Lösung entstehen fast stets die letzten Reductionsproducte der Nitrokörper: die Amidoverbindungen. Dabei werden zunächst Azoxyverbindungen gebildet, die bei weiterer Reduction in Azoverbindungen übergehen. Als Reductionsmittel dienen a) Zinkstaub mit alkoholischer Kalilauge, mit Natronlauge (B. **21**, 3139), oder mit Ammoniak, b) Natrium- oder Magnesiumamalgam und Alkohol (C. 1904 II, 1383), c) Zinnchlorür in Natronlauge gelöst (B. **18**, 2912). Neben diesen Methoden kommt d) die elektrolytische Reduction der Nitroderivate zu Azokörpern in Betracht (C. 1898 II, 775; 1900 I, 1175; 1901 II, 153).

Durch weiter gehende Reduction erhält man neben Azoverbindungen Hydrazoverbindungen, die man schliesslich in Amidoverbindungen spalten kann. Das Azobenzol bildet das Mittelglied in der Reihe der Reductionsproducte des Nitrobenzols, wenn man dabei das β-Phenylhydroxylamin C_6H_5NHOH ausser Betracht lässt:

$$\underset{\text{Nitrobenzol}}{C_6H_5NO_2} \longrightarrow \underset{\text{Azoxybenzol}}{\begin{matrix} C_6H_5N \\ C_6H_5N \end{matrix}\!\!>\!O} \longrightarrow \underset{\text{Azobenzol}}{\begin{matrix} C_6H_5N \\ \| \\ C_6H_5N \end{matrix}} \longrightarrow \underset{\text{Hydrazobenzol}}{\begin{matrix} C_6H_5NH \\ | \\ C_6H_5NH \end{matrix}} \longrightarrow \underset{\text{Anilin.}}{C_6H_5NH_2}$$

2. Reduction der Azoxyverbindungen durch Erhitzen mit Eisenfeile.

3. Durch Oxydation a) der Hydrazoverbindungen (S. 146) und b) der primären Amidoverbindungen in alkalischer Lösung. Diese vollzieht sich bereits durch den Luftsauerstoff (B. **42**, 2938), leichter unter Anwendung von Kaliumpermanganat (A. **142**, 364), Ferridcyankalium oder Natriumhypobromit (B. **39**, 744).

4. Durch Einwirkung von Nitrosobenzolen (S. 77) auf Aniline.

5. Aus Diazoniumsalzen mit ammoniakalischer Kupferoxydullösung (vgl. S. 132).

6. Durch Umlagerung gewisser Diazoamidoverbindungen in Amidoazoverbindungen (S. 144).

7. Durch Einwirkung von Diazosalzen a) auf tertiäre Aniline, b) auf m-Diamine (vgl. auch S. 144), c) auf Phenole.

Die beiden letzteren Methoden führen zu Amido- bez. Oxyverbindungen der Azokohlenwasserstoffe, von denen einige für die Theerfarbentechnik von Bedeutung geworden sind.

Gemischte Azoverbindungen werden häufig durch Combination von Diazosalzen mit geeigneten Fettkörpern, d. h. solchen, welche leicht ersetzbare Wasserstoffatome an Kohlenstoff gebunden enthalten, oder mit heterocyclischen Verbindungen wie Pyrrolen, Pyrazolen u. a. m. gewonnen.

Eigenschaften. Die Azoverbindungen sind lebhafter gefärbt als die blassgelben oder farblosen Azoxyverbindungen. Sie verbinden sich nur ausserordentlich schwierig mit Säuren, wenn sie nicht ausserdem eine basische Amidogruppe enthalten (B. **42**, 2130). Die Azoverbindungen können unmittelbar chlorirt, nitrirt und sulfurirt werden. Durch Reductionsmittel werden die Azokörper entweder in Hydrazoverbindungen umgewandelt (S. 146) oder an Stelle der doppelten Bindung gespalten unter Bildung von Amidoverbindungen. Letztere Reaction dient zur Bestimmung der Constitution der Amidoazoverbindungen.

Indifferente symmetrische Azoverbindungen.

Azobenzol, *Azobenzid* $C_6H_5N{=}NC_6H_5$, F. 68°, Kp. 293°, wurde 1834 von Mitscherlich entdeckt. Es bildet orangerothe rhombische Krystalle, die in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich sind. Es entsteht aus Nitrobenzol, aus Anilin, aus Hydrazobenzol auf den oben angegebenen Wegen. Man stellt es aus Azoxybenzol durch Destillation unter Zusatz von Eisenfeile dar (A. **207**, 329). Auch aus Anilinkalium durch Luftsauerstoff, aus Bromylanilin und Natrium ist Azobenzol erhalten worden (B. **10**, 1802). Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wird es in Benzidin umgewandelt unter Umlagerung des zunächst entstehenden Hydrazobenzols.

Durch Einwirkung von HCl in methylalkoholischer Lösung wird das Azobenzol, indem gleichzeitig Reduction und Chlorirung stattfindet, tiefgreifend verändert (A. **367**, 304); mit Benzolsulfinsäure vereinigt es sich zu Phenylsulfonhydrazobenzol (S. 128); beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff entsteht *Mercaptothiazol* (s. Thiazole) (B. **24**, 1403).

Beim Nitriren von Azobenzol entstehen leicht durch gleichzeitige Oxydation Nitroazoxybenzole. o-, m- und p-**Nitroazobenzol,** F. 71°, 96° und 135°, werden durch Umsetzung der drei Nitronitrosobenzole mit Anilin, oder der drei Nitraniline mit Nitrosobenzol erhalten (B. **36**, 3811, 3818).

2,4-**Dinitrobenzolazobenzol,** F. 117°, wird aus dem entsprechenden Hydrazobenzol (S. 147) durch Oxydation erhalten. m_2- und p_2-**Dinitroazobenzol,** F. 153° und 221°; vgl. hierzu B. **32**, 3256, ebenda s. über **Trinitroazobenzole.** sym. **Hexanitroazobenzol,** F. 215° (B. **41**, 1297).

o-Nitroazoverbindungen werden durch Reduction in Phenylazimidoxyde (s. d.) und Phenylpseudoazimide (s. d.) übergeführt (B. **36**, 3822).

Azotoluole. o-, m- und p-**Azotoluol,** F. 157°, 55° und 143° (B. **17**, 463; **18**, 2551). Auch **Azoxylole** und **Azotrimethylbenzole** sind bekannt.

Gemischte Azoverbindungen. **Benzol-azo-methan,** *Azophenylmethyl* $C_6H_5N{=}NCH_3$, Kp. gegen 150⁰, **Benzol-azo-aethan** $C_6H_5N{:}NCH_2CH_3$, Kp. gegen 180⁰, sind eigenthümlich riechende Flüssigkeiten, die aus den entsprechenden Hydrazinen durch Oxydation mit Quecksilberoxyd erhalten wurden; durch Schwefelsäure oder Natriumalkoholat wird Benzolazoaethan in das isomere Acetaldehydphenylhydrazon $C_6H_5NH.N{:}CHCH_3$ umgewandelt (B. **29**, 794; **36**, 56). Mit Amylnitrit und Natriumalkoholat liefert sowohl Benzolazoaethan als Acetaldehydphenylhydrazon: *Benzolazoacetaldoxim* $C_6H_5N{:}NC(NOH)CH_3$. Die desmotropen Beziehungen zwischen Azo- und Hydrazonform sind bei Verbindungen des Typus

ArN:NC(NOH)R bez. ArNH.N:C(NO)R
und ArN:NC(NOOH)R bez. ArNHN:C(NO_2)R

noch engere als bei den einfachen gemischten Azokörpern. Diese als *Benzolazoaldoxime* bez. *Nitrosophenylhydrazone* und als *Benzolazonitronsäuren* bez. *Nitrophenylhydrazone* zu bezeichnenden Körperklassen werden erst später im Anschluss an die Phenylhydrazinderivate (S. 164) und in Gemeinschaft mit den ihnen verwandten *Amidrazonen* und *Formazyl*verbindungen abgehandelt.

Auch durch Vereinigung von Diazosalzen und Substanzen mit reactiver CH_2-Gruppe entstehen gemischte Azoverbindungen, wie Benzolazoacetessigester $C_6H_5.N{:}NCH(COCH_3)COOR$, denen desmotrope Hydrazonformen z. B. $C_6H_5.NHN{:}C(COCH_3)COOR$ zur Seite stehen (vgl. S. 155). Ueber die Structur des aus Aminocrotonsäureester und Benzoldiazoniumlösung entstehenden Benzolazoaminocrotonsäureesters s. B. **35**, 1862.

Als gemischte Azoverbindungen kann man auch die *Benzoldiazocarbonsäuren* und deren Abkömmlinge, die *Diazocyanide* (S. 128), *Diphenylsulfocarbazon* und *-carbodiazon* (S. 161), das *Benzoyldiazobenzol* (s. d.) auffassen, sowie zahlreiche durch Combination von Diazosalzen mit geeigneten heterocyclischen Verbindungen, wie Pyrrol, Pyrazol u. a. m., dargestellte Azokörper.

Amidoazoverbindungen. Die indifferenten Azoverbindungen sind sämtlich orangegelb bis orangeroth gefärbt, sind aber noch keine Farbstoffe. Führt man jedoch in dieselben in ortho- oder para-Stellung zur Azogruppe, Amino- oder OH-Gruppen ein, so werden die so entstehenden Substanzen: o- und p-Amidoazoverbindungen, o- und p-Oxyazoverbindungen, Farbstoffe, die Wolle und Seide anfärben (vgl. B. **35**, 4225). Die Zahl der Azofarbstoffe ist eine ungemein grosse. Im Nachfolgenden werden einige der einfachsten erwähnt, an anderen Stellen dieses Werkes, vor allem bei der Naphtalingruppe, werden uns die technisch wichtigsten Vertreter dieser Körperklasse begegnen. Wichtiger als die Amidoazoverbindungen selbst sind ihre Sulfosäuren.

Bildungsweisen. 1. Aus Diazoamidoverbindungen: aus Diazoamidobenzol wird p-Amidoazobenzol erhalten. Diese Umlagerung findet beim Diazoamidobenzol schon beim Stehen mit Alkohol statt, sie wird befördert durch die Anwesenheit einer geringen Menge Anilinchlorhydrat. Leicht tritt diese Reaction nur dann ein, wenn in der sich umlagernden Diazoamidoverbindung die p-Stellung zur Amidogruppe frei ist. Allein auch bei Verbindungen, wie Diazoamido-p-toluol $CH_3[4]C_6H_4[1]N{:}N{-}[1']NH C_6H_4[4']CH_3$, bei denen die p-Stellung zu der Imidogruppe durch Methyl besetzt ist, lässt sich die Umwandlung herbeiführen, wenn man das Diazoamido-p-toluol in geschmolzenem p-Toluidin gelöst mit p-Toluidin-

chlorhydrat auf 65° erhitzt. Die Amidogruppe des entstandenen Amidoazotoluols befindet sich in o-Stellung zu der Azogruppe, es ist o-Amidoazotoluol oder [4]-*Methylbenzol-azo-*[4′]-*methyl-*[2′]-*amidobenzol* $CH_3[4]C_6H_4[1]N{:}N[1']C_6H_3[4']CH_3[2']NH_2$ (B. **17**, 77).

2. Durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen a) auf tertiäre aromatische Amine, oder b) auf m-Diamine in neutraler oder schwach saurer Lösung (B. **10**, 389, 654):

$$C_6H_5.N_2NO_3 + C_6H_5N(CH_3)_2 = C_6H_5.N{:}N.[1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2 + NO_3H$$

$$C_6H_5.N_2NO_3 + C_6H_4\begin{cases}[1]NH_2\\ [3]NH_2\end{cases} = C_6H_5.N{:}N.[1]C_6H_3\begin{cases}[2]NH_2\\ [4]NH_2\end{cases} + NO_3H.$$

Bei primären und secundären Monaminen entstehen meist, besonders leicht in neutraler oder essigsaurer Lösung (B. **24**, 2077), zunächst Diazoamidoverbindungen, die alsdann unter den schon oben erwähnten Bedingungen sich in Amidoazoverbindungen umzulagern vermögen.

Indessen entstehen bei der Bildung von Diazoamidoverbindungen aus Diazoniumsalzen und kernsubstituirten Anilinen die isomeren Amidoazoverbindungen meist als Nebenproducte und werden bei den meta-substituirten z. B. dem m-Toluidin die Hauptproducte (J. pr. Ch. [2] **65**, 401).

Aehnlich wie die tertiären Amine wirken die Phenole auf Diazosalze ein unter Bildung von Oxyazoverbindungen, die später im Anschluss an die Amidophenole abgehandelt werden.

Eigenschaften und Verhalten. Die so gewonnenen Amidoazoverbindungen sind krystallinische, in Alkohol meist leicht lösliche Substanzen. Sie sind gelb, roth oder braun gefärbt. Mit Säuren bilden sie zwei isomere Reihen von Salzen: gelbe, labile und violette, stabile Salze. Die ersteren entstehen durch Einwirkung einer unzureichenden Menge Säure auf die Amidoazoverbindungen und gehen durch überschüssige Säure, durch Druck, Erhitzen u. s. w. leicht in die dunkel gefärbten, isomeren Salze über. Diese sind wahrscheinlich als Salze der Chinonimidhydrazone: $C_6H_5NHN{:}C_6H_4{:}NH.HCl$ aufzufassen und bilden die technischen Amidoazofarbstoffe (B. **41**, 1171). 1. Die Spaltung der Amidoazoverbindungen bei der Reduction und die Bedeutung dieser Reaction ist bereits oben (S. 141) besprochen worden (B. **21**, 3471; C. 1908 I, 721). Zuweilen findet eine solche Spaltung auch beim Erhitzen mit Salzsäure statt (B. **17**, 395). Bei Verwendung von Titantrichlorid kann die Reductionsspaltung zur titrimetrischen Bestimmung der Farbstoffe dienen (B. **36**, 1552). 2. Die Amidoazoverbindungen lassen sich mit salpetriger Säure in Diazoazoverbindungen umwandeln. Durch Reduction der Diazosalze von o-Amidoazoverbindungen erhält man *Isodihydrophentetrazine* (s. d.). 3. Erhitzt man a) die p-Amidoazoverbindungen mit Anilinchlorhydrat, so entstehen *Induline* (s. d.), b) die o-Amidoazoverbindungen mit Anilinchlorhydrat, so entstehen *Eurhodine* (s. d.). 4. Oxydirt man die o-Amidoazoverbindungen, so gehen sie in *Pseudoazimidoverbindungen* (s. d.) über. 5. Mit Aldehyden bilden die o-Amidoazoverbindungen Condensationsproducte, die sich von dem *Dihydrophentriazin* (s. d.) ableiten.

p-**Amidoazobenzol** $C_6H_5.N{:}N[1]C_6H_4[4]NH_2$, gelbe Blättchen oder Nadeln, F. 127°, Kp.$_{12}$ 225°, siedet auch unter gewöhnlichem Druck un-

zersetzt. Es kann aus p-Nitroazobenzol (S. 142) erhalten werden und wird technisch durch Umlagerung von Diazoamidobenzol (S. 135) bereitet (B. **19**, 1953; **21**, 1633), das man zu diesem Zweck nicht herauszuarbeiten braucht. Durch MnO_2 und Schwefelsäure wird es zu Chinon oxydirt, durch Reduction in Anilin und p-Phenylendiamin (S. 116) gespalten. Mit Salzsäure bildet es ein hellgelbes und ein dunkelviolettes Chlorhydrat. Letzteres wurde früher ebenso wie das Oxalat, als gelber Farbstoff verwendet. Es wird in der Theerfarbentechnik in grossem Maassstab bereitet als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Disazofarbstoffen und Indulinen. Während die Salze des Amidoazobenzols als Farbstoffe nicht von Bedeutung sind, haben die Sulfosäuren, das Säuregelb oder Echtgelb (S. 177), werthvollere Eigenschaften.

p-Acetamidoazobenzol, F. 143°. **Benzolazophenylcyanamid** $C_6H_5N{:}NC_6H_4NHCN$, F. 163°, durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Cyananilinnatrium (C. 1906 II, 1054). Benzolazophenylglycin $C_6H_5N{:}NC_6H_4NHCH_2COOH$, F. 140°, aus Phenylglycin und Benzoldiazoniumchlorid (B. **35**, 580). Weitere Acidylderivate des p-Amidoazobenzols s. B. **35**, 1431; C. 1902 II, 360.

m-**Amidoazobenzol** $C_6H_5N_2[1]C_6H_4[3]NH_2$, F. 57°; seine Acet-verbindung, F. 131°, ist aus Nitrosobenzol und Acet-m-phenylendiamin gewonnen worden (B. **28**, R. 982). **Benzolazo-p-dimethylanilin** $C_6H_5N{:}N[1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2$, F. 116°. p-**Azobenzoltrimethylammoniumjodid** $C_6H_5N{:}NC_6H_4N(CH_3)_3J$, F. 185°, aus Benzolazodimethylanilin mit Jodmethyl, färbt im Gegensatz zu den entsprechenden prim. und tert. Aminsalzen die Woll- und Seidenfaser nicht an (A. **345**, 303). **Benzol-azo-diphenylamin**, p-*Anilido-azobenzol*, F. 82°, o-**Amidoazotoluol** $CH_3[2]C_6H_4[1]N{:}N[1']C_6H_3[3',4'](CH_3)NH_2$, F. 100°, aus o-Toluidin. m-**Amidoazotoluol** $CH_3[3]C_6H_4[1]N{:}N[1']C_6H_3[2',4'](CH_3)NH_2$, F. 80°. m-**Nitrobenzolazo-p-amidobenzol**, F. 213° (B. **29**, R. 661).

2,4-**Diamido-azobenzol** $C_6H_5N_2C_6H_3(NH_2)_2$, F. 117°, gelbe Nädelchen, entsteht aus Diazobenzolnitrat und m-Phenylendiamin. Sein HCl-Salz kommt im Handel unter dem Namen *Chrysoïdin* vor und färbt orangeroth. Durch Reduction wird es in Anilin und unsym. Triamidobenzol $C_6H_3(NH_2)_3$ (S. 119) gespalten.

Sym. o_2-**Diamidoazobenzol** $H_2N.C_6H_4.N_2.C_6H_4NH_2$, kupferrote Blättchen, F. 134°, erhält man durch gelinde Oxydation von o-Phenylendiamin (S. 115), durch Polymerisation des zunächst gebildeten o-Chinondiimins (B. **38**, 2348). **Diacetylverb.**, F. 271°, entsteht auch durch Reduction von o-Nitroacetanilid (B. **39**, 4062).

Das sym. p_2-**Diamidoazobenzol** $H_2N.C_6H_4.N_2.C_6H_4.NH_2$ ist aus Nitroacetanilid $NO_2.C_6H_4.NH.C_2H_3O$ durch Reduction mit Zinkstaub und Alkali und aus der Diazoverbindung des Monoacetphenylendiamins mit Anilin erhalten worden (B. **18**, 1145); ferner durch Reduction von p_2-Dinitroazobenzol (S. 142) (B. **18**, R. 628). Krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln und schmilzt bei 241°.

Die Tetraalkylderivate des p_2-Diamidoazobenzols bilden die sog. Azyline, die zuerst durch Einwirkung von Stickoxyd auf Dialkylaniline erhalten worden sind (B. **16**, 2768):

$$2C_6H_5.NR_2 \text{ bilden } R_2N.C_6H_4.N_2.C_6H_4.NR_2.$$

Sie entstehen ferner durch Einwirkung der Diazoverbindung von Dimethyl-p-phenylendiamin (S. 116) auf tertiäre Aniline (B. **18**, 1143). Die Azyline

sind rothe, basische Farbstoffe, die sich in Salzsäure mit purpurrother, in Essigsäure mit smaragdgrüner Farbe lösen. Durch Reduction mit Zinnchlorür, oder mit Zinn und Salzsäure werden sie in 2 Mol. Dialkyl-p-phenylendiamin gespalten. Durch Erhitzen mit Alkyljodiden (4 Mol.) auf 100° werden sie ebenfalls gespalten unter Bildung tetraalkylirter Paraphenylendiamine.

m,m₁-**Diamidoazobenzol**, F. 155° und **Tetramethyl**-m,m₁-**diamidoazobenzol**, F. 118°, entstehen aus m-Nitranilin und m-Nitrodimethylanilin durch Reduction mit Zinkstaub und Alkali. Diese Verbindungen sind im Gegensatz zu den o- und p-Amidoazokörpern nur sehr schwache Farbstoffe (vgl. Theorie des Färbens: B. **35**, 4225).

3,2',4'-**Triamidoazobenzol** $C_{12}H_{13}N_5 = H_2N.C_6H_4.N_2.C_6H_3\langle{}^{NH_2}_{NH_2}$, F. 144°, wird am besten aus m-Amidophenylenoxaminsäure, $NH_2[1]C_6H_4[3]NH.CO COOH$, durch Diazotiren, Combiniren mit m-Phenylendiamin und Verseifen gewonnen. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf m-Phenylendiamin (S. 116) selber entsteht ein Basengemenge, welches neben Triamidoazobenzol hauptsächlich **Phenylendisazo**-m-**phenylendiamin** $C_6H_4[N_2C_6H_3(NH_2)_2]_2$, F. 116—118°, enthält. Die salzsauren Salze dieses Basengemenges bilden das käufliche *Phenylenbraun* oder *Bismarckbraun*, *Vesuvin*, *Manchesterbraun*, das zum Färben von Baumwolle und Leder dient (vgl. B. **30**, 2203; **31**, 188).

15. Hydrazinverbindungen.

Die einfachsten aromatischen Hydrazinverbindungen sind:
das Phenylhydrazin $C_6H_5.NH.NH_2$,
das asym. Diphenylhydrazin $(C_6H_5)_2N.NH_2$ und
das sym. Diphenylhydrazin $C_6H_5NH.NHC_6H_5$ oder Hydrazobenzol.

Phenylhydrazin und unsym. Diphenylhydrazin, die beide eine NH_2-Gruppe enthalten, zeigen in vieler Hinsicht ähnliche Reactionen, während sich das sym. Diphenylhydrazin eigenartig verhält. Im Nachfolgenden werden das sym. Diphenylhydrazin und seine Homologen, die sog. *Hydrazoverbindungen*, die am längsten bekannten Hydrazinabkömmlinge an die Spitze der aromatischen Hydrazinverbindungen gestellt. Die Hydrazoverbindungen reihen sich an die vorher abgehandelten Azoverbindungen, mit denen sie in nahen genetischen Beziehungen stehen. Dann erst folgt die Monophenyl- und die asym. Diphenylhydrazingruppe.

Hydrazoverbindungen. Das sym. Diphenylhydrazin wurde 1863 von A. W. Hofmann entdeckt bei der gelinden Reduction des Azobenzols und, da es sich von letzterem durch einen Mehrgehalt von zwei Wasserstoffatomen unterscheidet, Hydrazobenzol genannt, ein Name, der dem sym. Diphenylhydrazin geblieben ist.

Bildungsweisen. Das Azobenzol und seine Verwandten liefern Hydrazokörper, wenn man sie mit alkoholischem Schwefelammonium, mit Zinkstaub und alkoholischem Kali oder mit Natriumamalgam reducirt. Man hat dabei nicht nöthig, die Azokörper zu isoliren, sondern kann die geeigneten Nitro- und Azoxyverbindungen mit Zinkstaub und Natronlauge behandeln. Auch lassen sich Nitrokörper durch elektrolytische Reduction in alkalischer Lösung in Hydrazoverbindungen überführen (Ch. Ztg. **17**, 129, 209; C. 1898 II, 775).

Hydrazobenzol, *sym. Diphenylhydrazin* $C_6H_5NH.NHC_6H_5$, F. 131°, zersetzt sich bei höherer Temperatur, auch beim Erhitzen mit Alkohol auf 120—130° (B. **36**, 340) in Azobenzol und Anilin. Es bildet farblose Blättchen oder Tafeln, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Es riecht campherartig, oxydirt sich freiwillig an feuchter Luft, oder in alkoholischer Lösung, besonders bei Gegenwart von Alkali unter Bildung von H_2O_2 (B. **33**, 476; A. **316**, 331) zu Azobenzol. Das Hydrazobenzol ist ein indifferenter Körper, der mit Mineralsäuren keine Salze bildet, sondern durch sie merkwürdige intramoleculare Atomverschiebungen erleidet: s. u. Benzidin- und Semidinumlagerung. Kräftige Reductionsmittel spalten das Hydrazobenzol in 2 Mol. Anilin. Mit Nitrobenzol setzt es sich zu Azobenzol und β-Phenylhydroxylamin um (B. **33**, 3508).

Mit Phenylisocyanat (B. **23**, 490) und Phenylsenföl (B. **25**, 3115) giebt das Hydrazobenzol Harnstoffabkömmlinge; mit Aldehyden reagirt es verschieden: Formaldehyd liefert $CH_2(C_6H_5N.NHC_6H_5)_2$ und $CH_2\left\langle\begin{matrix}N(C_6H_5).N(C_6H_5)\\N(C_6H_5).N(C_6H_5)\end{matrix}\right\rangle CH_2$, Acetaldehyd: $CH_3CH\left\langle\begin{matrix}NC_6H_5\\|\\NC_6H_5\end{matrix}\right.$, Benzaldehyd oxydirt Hydrazobenzol zu Azobenzol (J. pr. Ch. [2] **65**, 97). Beim Erhitzen mit CS_2 liefert es Sulfocarbanilid (S. 104) und Schwefel (B. **36**, 3841).

Monoacetylhydrazobenzol, F. 159°, zersetzt sich bei höherer Temperatur in Azobenzol und Acetanilid. **Diacetylhydrazobenzol,** F. 105° (B. **17**, 379; A. **207**, 327); weitere Acidylderivate s. B. **31**, 3241; **36**, 137; C. 1903 II, 359.

o-, m-, p-**Methylhydrazobenzol** oder sym. o-, m- p-**Tolylphenylhydrazin** schmelzen bei 101°, 60° und 86°.

Sym. **Hydrazotoluole** $CH_3C_6H_4NH.NHC_6H_4CH_3$: o-Verb., F. 165°; m-Verb. flüssig (A. **207**, 116); p-Verb., F. 128° (B. **9**, 829). **Hydrazoxylole** (B. **21**, 3141).

Sym. dihalogensubstituirte Hydrazobenzole wurden aus den entsprechenden Azoverbindungen erhalten. p-**Diamidohydrazobenzol,** *Diphenin* $NH_2[4]C_6H_4[1]NH.NH[1']C_6H_4[4']NH_2$, F. 145°, aus p-Dinitroazobenzol mit Schwefelammonium (B. **18**, 1136).

Unsym. Nitrohydrazobenzole sind ausser durch Reduction von Nitroazo- und Nitroazoxyverbindungen auch aus Chlordinitro- und Chlortrinitrobenzol mit Phenylhydrazin erhalten worden (A. **190**, 132; **253**, 2; J. pr. Ch. [2] **37**, 345; **44**, 67; B. **32**, 3280; C. 1902 II, 41). Sym. **Hexanitrohydrazobenzol,** schwarze, metallglänzende Krystalle, F. 201°, aus Pikrylchlorid und Hydrazin (B. **41**, 1295).

Benzidin- und Semidinumlagerung der Hydrazoverbindungen. Hydrazobenzol erleidet eine sehr merkwürdige Umlagerung in eine isomere Verbindung beim Behandeln mit Säuren. Nimmt man die Reduction des Azobenzols in saurer Lösung vor, so arbeitet man über das Hydrazobenzol hinweg, das selbst keine Salze bildet, aber schon in der Kälte mit Säuren in Berührung in ein Diamin, eine zweisäurige Base: das *Benzidin* (s. d.) oder p-*Diamidodiphenyl* umgewandelt wird. Das Benzidin, ein Ausgangsmaterial für die Bereitung substantiver Baumwollazofarbstoffe, wird auf diesem Wege technisch dargestellt. Neben dem Benzidin tritt in kleiner Menge das *Diphenylin* (s. d.) oder o,p-*Diamidodiphenyl* auf (B. **17**, 1181):

$$\begin{array}{ccccc} C_6H_4[4]NH_2 & \leftarrow & C_6H_5NH & \rightarrow & C_6H_4[4]NH_2 \\ \dot{C}_6H_4[4]NH_2 & & C_6H_5\dot{N}H & & \dot{C}_6H_4[2]NH_2 \\ \text{Benzidin} & & \text{Hydrazobenzol} & & \text{Diphenylin.} \end{array}$$

Man nennt die Hauptumlagerung, bei der die beiden Amidogruppen sich in Parastellung zur Bindungsstelle der beiden Benzolkerne begeben: die Benzidinumlagerung der Hydrazoverbindungen.

Die Umlagerung wird am besten durch Mineralsäuren bewirkt, aber auch durch Kochen mit Ameisen- oder Essigsäure erhält man aus Hydrazobenzol Benzidin in Form seiner Acidylverbindungen (B. **35**, 1433).

Sym. o- und m-Ditolylhydrazin oder o- und m-Hydrazotoluol und andere Hydrazoverbindungen, bei denen die p-Wasserstoffatome zu den Imidogruppen in beiden aromatischen Resten frei sind, liefern mit Mineralsäuren die entsprechenden p-*Diamidoditolyle* oder *Tolidine* u. s. w.

Behandelt man dagegen p-Hydrazotoluol mit wässerigen Mineralsäuren, so geht es theils in p-Azotoluol und in p-Toluidin, theils in o-*Amidoditolylamin* über (B. **27**, 2700). Hauptsächlich o-Amidoditolylamin entsteht bei der Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure auf Hydrazotoluol:

$$CH_3\frac{H\ H}{H\ H}NH{-}NH\frac{H\ H}{H\ H}CH_3 \longrightarrow CH_3\frac{H\ H}{H\ H}NH\frac{H\ CH_3}{NH_2\ H}H$$

p-Hydrazotoluol — o-Amido-[4,3′]-ditolylamin.

Man nennt diese Umlagerung die Semidinumlagerung, weil sich dabei nur die eine NH-Gruppe in eine NH_2-Gruppe umwandelt, und nicht wie bei der Benzidinumlagerung beide NH-Gruppen. Bei einfach p-substituirten Hydrazobenzolen kann die Amidogruppe in o- und in p-Stellung zur Imidogruppe treten. Man hat daher eine o- und eine p-Semidinumlagerung zu unterscheiden.

Vielfach verlaufen diese verschiedenen Umlagerungen nebeneinander, so dass man neben den Diphenyl- die Semidinbasen erhält. Das Hydrazobenzol liefert in Benzol mit HCl-Gas behandelt ebenfalls in kleiner Menge o-*Amidodiphenylamin* (Ch. Ztg. **18**, 1095):

$$H\frac{H\ H}{H\ H}NH.NH\frac{H\ H}{H\ H}H \longrightarrow H\frac{H\ H}{H\ H}NH\frac{H\quad H}{NH_2\ H}H.$$

Das p-Acetamidohydrazobenzol geht mit $SnCl_2$ und Salzsäure in *Acet-p-diamidodiphenylamin* über.

$$C_2H_3O.NH\frac{H\ H}{H\ H}NH.NH\frac{H\ H}{H\ H}H \longrightarrow C_2H_3O.NH\frac{H\ H}{H\ H}NH\frac{H\ H}{H\ H}NH_2.$$

Zuweilen vollzieht sich bei Para-Stellung eines Substituenten im Hydrazobenzol die Benzidinumlagerung unter Abspaltung dieses Substituenten; aus p-Chlorhydrazobenzol und p-Hydrazobenzolcarbonsäure (s. d.) entsteht so Benzidin. Ueber den Einfluss der Substituenten auf die Art der Umlagerung s. A. **369**, 1.

Zusammenfassend sei an dieser Stelle auf solche Umlagerungen verwiesen, bei denen am Stickstoff substituirte Aniline unter Wanderung der Substituenten in kernsubstituirte Aniline verwandelt werden; im allgemeinen entstehen dabei aus Substanzen mit schwach ausgesprochenem oder neutralem Character solche von stärkerer Basicität. Es sind dies: 1. die Umwandelung der Phenylnitrosamine in p-Nitrosoaniline (S. 119), 2. der Phenylnitramine (Diazobenzolsäuren S. 121) in p-Nitraniline, 3. der β-Phenylhydroxylamine (S. 79) in p-Amidophenole, 4. der Phenylhydrazine in p-Phenylendiamine (S. 152), 5. der Chlorylaniline in p-Chloraniline (S. 111), 6. der

Diazoamido- in p-Amidoazokörper (S. 137), 7. der Hydrazobenzole in Benzidine und Amidodiphenylamine:

1. $C_6H_5N(CH_3)NO \rightarrow ONC_6H_4NHCH_3$
2. $C_6H_5NH.NO_2 \rightarrow O_2NC_6H_4NH_2$
3. $C_6H_5NH(OH) \rightarrow HOC_6H_4NH_2$
4. $C_6H_5NH(NH_2) \rightarrow NH_2C_6H_4NH_2$
5. $C_6H_5NHCl \rightarrow ClC_6H_4NH_2$
6. $C_6H_5NH(N_2C_6H_5) \rightarrow (C_6H_5N_2).C_6H_4NH_2$
7. $C_6H_5NHNHC_6H_5 \rightarrow NH_2C_6H_4.C_6H_4NH_2$ und $\rightarrow C_6H_5NH.C_6H_4NH_2$

Hieran schliessen sich noch eine Reihe von Reactionen, in denen Kohlenstoffgruppen vom Stickstoff an den Kern wandern, wie die Umlagerung der Phenylalkylamine in homologe Aniline (S. 91), des Diacetanilids in Acetaminoacetophenon (S. 98) u. a. m.; vgl. auch die Umlagerungen der Phenylsulfaminsäure (S. 95) in o- und p-Anilinsulfosäure, der Phenylschwefelsäure und Phenylkohlensäure in Phenolsulfosäure und Salicylsäure (S. 190), sowie der O-Azoverbindungen in Oxyazoverbindungen (s. d.).

Phenylhydrazingruppe.

Das Phenylhydrazin und das asym. Diphenylhydrazin entstehen durch Reduction aus Diazobenzolsalzen und Diphenylnitrosamin, also aus den Einwirkungsproducten von salpetriger Säure auf primäre und secundäre Aniline:

$$C_6H_5NH_2HCl \longrightarrow C_6H_5N_2.Cl \longrightarrow C_6H_5NHNH_2.HCl$$
$$(C_6H_5)_2NH \longrightarrow (C_6H_5)_2N.NO \longrightarrow (C_6H_5)_2NNH_2.$$

Bildungsweisen. 1. Aus Diazosalzen durch Reduction: a) Wenn man saures schwefligsaures Alkali auf das gelbe diazobenzolsulfonsaure Kalium (S. 128) einwirken lässt, so wird es zu dem farblosen phenylhydrazinsulfonsauren Salz reducirt:

$$C_6H_5\text{—}N\text{=}N\text{—}SO_3K + SO_3HK + H_2O = C_6H_5NH.NHSO_3K + SO_4HK.$$

Durch Erhitzen mit conc. Salzsäure entsteht daraus das Phenylhydrazinchlorhydrat nebst Monokaliumsulfat:

$$C_6H_5NH.NHSO_3K + H_2O + HCl = C_6H_5NH.NH_2.HCl + SO_4HK.$$

Nimmt man die Reduction einer sauren Diazobenzolsalzlösung mit freier schwefliger Säure vor, so entsteht je nach der angewandten Säureconcentration das sog. Phenylbenzolsulfazid (S. 157) $C_6H_5NHNHSO_2C_6H_5$, oder die Azobenzol-p-hydrazinsulfosäure (S. 157) $C_6H_5N{:}N.C_6H_4.NHNH.SO_3H$.

Aus p-Nitrodiazobenzolnitrat entsteht mit 2 Mol. Kaliumsulfit p-nitrophenylhydrazindisulfosaures Kalium $C_6H_4(NO_2)N(SO_3K)NH(SO_3K)$, das durch Spaltung mit Salzsäure quantitativ p-Nitrophenylhydrazin gibt.

Ebenso wird durch Einwirkung von Dikaliumsulfit auf benzoldiazosulfonsaures Kalium phenylhydrazindisulfonsaures Kalium $C_6H_5N(SO_3K)NH(SO_3K)$ erhalten, das leichter aus Nitrosoacetanilid und Dikaliumsulfit entsteht (S. 121), durch Erhitzen mit Salzsäure in Phenylhydrazin und Schwefelsäure, durch Alkali zu benzoldiazosulfonsaurem Kali zersetzt wird (B. **30**, 374).

b) Man reducirt das diazobenzolsulfosaure Kalium mit Essigsäure und Zinkstaub.

c) Man reducirt Diazoniumchloride mit Zinnchlorür und Salzsäure (B. **16**, 2976; **17**, 572):

$$C_6H_5N_2Cl + 2SnCl_2 + 4HCl = C_6H_5NH.NH_2.HCl + 2SnCl_4.$$

Diazo- und Isodiazobenzolalkalisalze (S. 127) geben durch Reduction mit Natriumamalgam Phenylhydrazin (B. **30**, 339).

2. Diazoamidokörper werden durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoh. Lösung in Aniline und Hydrazine zerlegt:

$$C_6H_5N_2.NH.C_6H_5 + 2H_2 = C_6H_5.N_2H_3 + NH_2.C_6H_5.$$

Diazoamidobenzol Phenylhydrazin Anilin.

3. Aus den Nitrosaminen (S. 119) entstehen durch Reduction mittelst Zinkstaub und Essigsäure unsym. Alkylphenyl- oder Diphenylhydrazine (S. 151); auf ähnliche Weise sind aliphatische Hydrazine gewonnen worden (vgl. Bd. I):

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!N.NO + 2H_2 = \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!N.NH_2 + H_2O$$

Diphenylnitrosoamin α-Diphenylhydrazin.

Geschichte. A. Strecker und Römer erhielten 1871 bei der Behandlung von Diazobenzolnitrat mit saurem Monokaliumsulfit das phenylhydrazinsulfonsaure Kalium $C_6H_5NH.NHSO_3K$ und bei der Behandlung des Diazids der Sulfanilsäure (S. 176) mit demselben Reagens ein lösliches Kaliumsalz, das beim Kochen mit Salzsäure die krystallisirende Phenylhydrazin-p-sulfosäure $C_6H_4\begin{cases}[1]NH{-}NH_2\\[4]SO_3H\end{cases}$, die erste primäre aromatische Hydrazinverbindung ergab. 1875 lehrte Emil Fischer das phenylhydrazinsulfosaure Kalium durch Kochen mit Salzsäure in Phenylhydrazinchlorhydrat umwandeln und daraus mit Alkalilauge das freie Phenylhydrazin abscheiden, einen ungemein umsetzungsfähigen Körper (B. **8**, 589).

Eigenschaften. Die aromatischen Hydrazine sind einsäurige Basen, in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Sie sieden bei gewöhnlichem Druck unter geringer Zersetzung, unter vermindertem Druck unzersetzt. An der Luft oxydiren sie sich leicht und nehmen dabei eine braune Farbe an (C. 1907 II, 1067), sie reduciren Fehling'sche Lösung.

Phenylhydrazin $C_6H_5NH{-}NH_2$, tafelförmige Krystalle, F. 19,6°, $Kp._{760}$ 241—242° unter geringer Zersetzung, $Kp._{12}$ 120°, besitzt bei 21° die D. 1,091. Man stellt es, wie bei den allgemeinen Bildungsweisen auseinandergesetzt wurde, aus Benzoldiazoniumchlorid durch Reduction dar. In geringer Menge entsteht es auch beim Erhitzen von Hydrazinhydrat mit Phenol auf 220° (B. **31**, 2909). Seine Umsetzungen sind weiter unten beschrieben. Als der eine Generator des *Antipyrins* hat es eine wichtige technische Verwendung gefunden, auch dient es als Reagens auf Aldehyde und Ketone. Letztere Beobachtung ist besonders für die Entwickelung der Chemie der Kohlenhydrate von hervorragender Bedeutung geworden.

Phenylhydrazinchlorhydrat $C_6H_5NH.NH_2.HCl$, glänzende, weisse, in concentrirter Salzsäure schwer lösliche Blättchen, liefert beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200°: p-Phenylendiamin. Salze mit Carbonsäuren s. B. **27**, 1521. **Phenylhydrazinnatrium** $C_6H_5NNa.NH_2$ entsteht durch Auflösen von Natrium in Phenylhydrazin und bildet eine gelbrothe, amorphe Masse, die sich mit Halogenalkylen und Säurehalogeniden zu sog. α-Phenylhydrazinderivaten (S. 152, 158; B. **19**. 2448; **22**, R. 664) umsetzt. **Kaliumphenylhydrazin** (B. **20**, 47).

Substituirte Phenylhydrazine (A. **248**, 94; B. **22**, 2801, 2809). p-**Chlorphenylhydrazin**, F. 83°. p-**Bromphenylhydrazin**, F. 106°. p-**Jodphenylhydrazin**, F. 103°. o-**Nitrophenylhydrazin**, F. 90°, ziegelrothe Nadeln (B. **27**, 2549). o-**Nitro-s-formylphenylhydrazid**, F. 177° (B. **22**, 2804). Ueber Heteroringbildung aus diesen o-Nitroverbindungen s. S. 152. p-**Nitrophenylhydrazin**,

F. 157°, ist häufig sehr geeignet zur Abscheidung und Characterisirung von Aldehyden und Ketonen (B. **32**, 1806). 2,4-**Dinitrophenylhydrazin**, gelbe Prismen, F. 197°, aus Dinitrobrombenzol und Hydrazinhydrat (C. 1908 I, 125).

Homologe Phenylhydrazine. o-**Tolylhydrazin**, F. 59°. m-**Tolylhydrazin**, flüssig. p-**Tolylhydrazin**, F. 61°. p-**Xylylhydrazin**, F. 78°. **Pseudocumylhydrazin** (A. **212**, 338; B. **18**, 3175; **22**, 834; C. 1905 II, 40).

Unsym. **Diphenylhydrazin** $(C_6H_5)_2N.NH_2$, F. 34°, $Kp._{50}$ 220°, aus Diphenylnitrosamin (S. 120) durch Reduction erhalten, bildet mit Glucosen schwer lösliche Diphenylhydrazone. Durch Oxydation mit Eisenchlorid geht es in Tetraphenyltetrazon (S. 151) über.

Triphenylhydrazin $(C_6H_5)_2N.NHC_6H_5$, F. 142°, entsteht durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf β-Phenylhydroxylamin. Durch alkoholische Salzsäure wird es in N-Phenylbenzidin $C_6H_5NH.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$ umgelagert (B. **40**, 2099).

Tetraphenylhydrazin $(C_6H_5)_2N.N(C_6H_5)_2$, F. 144°, wird durch Oxydation von Diphenylamin mit MnO_4K oder PbO_2, sowie aus Diphenylaminnatrium $(C_6H_5)_2N.Na$ mit Jod erhalten (B. **39**, 1501). Es löst sich in conc. SO_4H_2 mit intensiv blauer Farbe, wobei es zum Teil in das N,N'-Diphenylbenzidin $C_6H_5NH.C_6H_4.C_6H_4.NHC_6H_5$ umgelagert wird (vgl. C. 1907 I, 406). Durch Salzsäure wird es in Diphenylamin und p-Chloranilintriphenylamin (S. 117) gespalten, bei dessen Bildung das Diphenylchloramin $(C_6H_5)_2NCl$ als Zwischenproduct anzunehmen ist (B. **41**, 3508).

Tetra-p-tolylhydrazin $(CH_3.C_6H_4)_2N.N(C_6H_4CH_3)_2$, F. 136°, durch Oxydation von p-Ditolylamin mit MnO_4K, sowie durch Erhitzen von Tetra-p-tolyltetrazon (S. 167). Es vereinigt sich mit Säuren, Halogenen, Metalloid- und Metallchloriden, wie FCl_5, $SbCl_5$, $SnCl_4$ etc. zu tief violett gefärbten, salzartigen Additionsproducten, aus denen durch Wasser das unveränderte Hydrazin regenerirt wird. In indifferenten Lösungsmitteln zerfallen diese zum Teil sehr unbeständigen Verbindungen nach kurzer Zeit in p-Ditolylamin und Abkömmlinge des Ditolylhydroxylamins $(CH_3C_6H_4)_2NOH$, die jedoch sofort einer weiteren Umwandlung unter Bildung von Derivaten des ditertiären Dihydrophenazins (s. d.) unterliegen (B. **41**, 3478).

Verhalten der Phenylhydrazine. 1. Die gegen Reductionsmittel ziemlich beständigen Phenylhydrazine werden durch gemässigte Oxydation, wie Einwirkung von Quecksilberoxyd auf die Sulfate oder sulfonsauren Salze, in Diazosalze zurückverwandelt. Durch Kochen mit Kupfersulfat, Eisenchlorid, Kaliumchromat, Caro'scher Säure oder Natriumhypochlorit (C. 1909 II, 596) werden dagegen die Phenylhydrazine unter Stickstoffentwickelung in die entsprechenden Benzolkohlenwasserstoffe übergeführt, eine Reaction, die auch zum Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff und, wenn man das freie Phenylhydrazin durch sein Chlor-, Brom- oder Jodhydrat ersetzt, durch die Halogene dienen kann (B. **18**, 90, 786; **25**, 1074; C. 1908 II, 1022). Ferner eignet sich diese Reaction zur quantitativen Bestimmung der Hydrazine aus der entwickelten Stickstoffmenge. Sie reduciren auch Fehling'sche Lösung (B. **26**, R. 234). Ueber weitere Reductionsreactionen mit Phenylhydrazin s. B. **28**, R. 996; **29**, R. 977.

2. Mit Natrium entstehen unter Wasserstoffentwickelung α-Natriumphenylhydrazine (s. o.).

3. Mit salpetriger Säure entstehen Nitrosohydrazine (S. 166).

4. Halogenalkyle substituiren Imido- und Amidowasserstoff der Phenylhydrazine und bilden schliesslich Phenylhydrazoniumverbindungen.

5. Ebenso lassen sich leicht Säureradicale in die Phenylhydrazine einführen.

6. Durch Einwirkung von Chlor und Brom werden die primären Phenylhydrazine bei Einhaltung tiefer Temperaturen in die entsprechenden Diazoniumsalze übergeführt (S. 123). Bei höherer Temperatur und Gegenwart von Mineralsäuren entstehen kernsubstituirte Halogenphenylhydrazine (C. 1908 I, 2149; 1909 II, 595).

7. Mit Aldehyden und Ketonen verbinden sich die Phenylhydrazine meist unter unmittelbar darauf erfolgender Abspaltung von Wasser, wobei Phenylhydrazone (S. 153) entstehen, eine Reaction, die kennzeichnend für die Aldehyde und Ketone ist, ähnlich wie die Oximbildung.

8. Beim Erhitzen der Phenylhydrazine mit rauchender Salzsäure auf 200° werden sie in Paraphenylendiamine umgelagert (vgl. S. 148 u. B. **28**, 1538).

Phenylalkylhydrazine. Die unsym. Verbindungen mit einem Alkylrest werden als α-, die sym. als β-Verbindungen bezeichnet.

Bildungsweisen. 1. Beide Isomeren entstehen bei der Einwirkung von Alkylbromiden auf Phenylhydrazin (A. **199**, 325; B. **17**, 2844). Zur Isolirung der β-Verbindungen benutzt man ihre Fähigkeit, durch Oxydation mit HgO in Azoverbindungen (S. 142) überzugehen, die durch ihre Indifferenz gegen Säuren, sowie durch ihre Flüchtigkeit leicht von den übrigen Producten getrennt und durch Reduction wieder in die ursprünglichen β-Alkylphenylhydrazine übergeführt werden können. Die α-Verbindungen bilden sich 2. durch Einwirkung von Alkylbromiden auf Natriumphenylhydrazin (B. **19**, 2450; **22**, R. 664); 3. durch Reduction der entsprechenden Nitrosamine (S. 120) mit Zinkstaub; 4. durch Behandlung von β-Acetphenylhydrazin $C_6H_5NH.NHCOCH_3$ mit Halogenverbindungen und Verseifen mit kochenden verdünnten Säuren (B. **26**, 946).

α-Methylphenylhydrazin $C_6H_5N(CH_3).NH_2$, $Kp._{35}$ 131°, giebt durch Umlagerung Methyl-p-phenylendiamin. **α-Aethylphenylhydrazin** $C_6H_5N(C_2H_5).NH_2$, Kp. 237°. Beide Verbindungen geben bei der Oxydation *Tetrazone* (S. 167). α-Aethylphenylhydrazin vereinigt sich mit Aethylbromid zu **Diaethylphenylhydrazoniumbromid** $C_6H_5N(C_2H_5)_2Br.NH_2$, das durch Reduction Diaethylanilin liefert. **α-Propyl-, α-Isopropyl-, α-Isobutyl-, α-Isoamylphenylhydrazin** kochen bei 247°, 236°, 245°, 262° (B. **30**, 2809). Das α-d-**Amylphenylhydrazin** $\frac{CH_3}{C_2H_5}\!>\!CH.CH_2N(C_6H_5).NH_2$, $Kp._{50}$ 173—175°, ist zur directen Spaltung racemischer Aldehyde und Ketone verwandt worden (B. **38**, 868). **Aethylenphenylhydrazin** $C_6H_5N(NH_2)C_2H_4.N(NH_2)C_6H_5$, F. 90° (B. **21**, 3203; A. **310**, 156). as-o-**Amidophenylmethylhydrazin** $NH_2[2]C_6H_4[1]N(CH_3)NH_2$, leicht verharzendes Oel, entsteht aus Nitronitrosomethylanilin durch Reduction mit alkoholischem Schwefelammonium.

Heteroringbildungen o-substituirter Phenylhydrazine. Beim Kochen mit Alkalilauge geht o-Nitrophenylhydrazin in *Azimidol* (s. d.) über. Die Formylverbindung des o-Nitrophenylhydrazins giebt bei der Reduction mit Natriumamalgam und Essigsäure *α-Phentriazin*. Das as-o-Amidophenylmethylhydrazin geht mit salpetriger Säure behandelt in *Phen-methyldihydrotetrazin* über:

$C_6H_4\begin{cases}[1]NH.NH_2\\ [2]NO_2\end{cases} \xrightarrow{KOH} C_6H_4\begin{cases}[1]N{=}N\\ \quad\ \diagup\\ [2]N(OH)\end{cases}$ Azimidol.

$C_6H_4\begin{cases}[1]NH.NHCHO\\ [2]NO_2\end{cases} \xrightarrow{H} C_6H_4\begin{cases}[1]N{=}N\\ [2]N{=}\dot{C}H\end{cases}$ α-Phentriazin.

$C_6H_4\begin{cases}[1]N(CH_3).NH_2\\ [2]NH_2\end{cases} \xrightarrow{NOOH} C_6H_4\begin{cases}[1]N(CH_3).N\\ [2]NH{-}{-}\ddot{N}\end{cases}$ Phenmethyl-dihydrotetrazin.

β-Methyl- und **β-Aethylphenylhydrazin** sind farblose Oele, die sich an der Luft zu *Benzolazomethan* und *-aethan* (S. 143) oxydiren, aus denen sie durch Reduction wieder entstehen. β-Methylphenylhydrazin wird auch aus *Antipyrin* (s. d.) durch Kochen mit alkoholischem Kali erhalten (B. **39**, 3265). **β-Allylphenylhydrazin**, $Kp._{110}$ 177° (B. **22**, 2233).

Di- und trialkylirte Phenylhydrazine werden aus der Natriumverbindung von *α-Methylphenylformylhydrazin* $C_6H_5N(CH_3).NNa.CHO$ mit Jodalkylen und darauf folgende Abspaltung der Formylgruppe mit rauchender Salzsäure bereitet. Aus den dialkylirten Phenylhydrazinen entstehen durch Einwirkung von Jodalkylen quaternäre *Azonium*verbindungen, z. B. $C_6H_5N(CH_3)_2J.NH.CH_3$ neben Trialkylphenylhydrazinen. **α,β-Dimethylphenylhydrazin** $C_6H_5N(CH_3).NH.CH_3$, $Kp._7$ 93°, **α,β-Diaethylphenylhydrazin** $C_6H_5N(C_2H_5)NHC_2H_5$, $Kp._{11}$ 111—115°, entstehen bei der Einwirkung von Zinkmethyl und Zinkaethyl auf Benzoldiazoniumchlorid (B. **35**, 4179). **Phenyltrimethylhydrazin**, $Kp._8$ 93° (B. **27**, 696).

Phenylhydrazone und **Osazone.** Wie die Aldehyde und Ketone mit Hydroxylamin Oxime liefern, so gehen sie mit Phenylhydrazin in *Phenylhydrazone* über. Die von den Aldehyden sich ableitenden Verbindungen nennt man auch *Aldehydrazone* (A. **247**, 194 Anm.), die Ketonderivate: *Ketohydrazone*, die Dihydrazone der α-Dicarbonylverbindungen: *Osazone* (B. **21**, 984; **41**, 73):

$$R'.CHO + NH_2NHC_6H_5 = R'.CH{:}N.NHC_6H_5 + H_2O$$
$$(R')_2CO + NH_2NHC_6H_5 = (R')_2C{:}N.NHC_6H_5 + H_2O.$$

Die Osazone entstehen auch aus den α-Oxyaldehyden und α-Oxyketonen, indem in den zunächst gebildeten Hydrazonen die in Nachbarschaft zur Aldehyd- bez. Ketogruppe befindliche Alkoholgruppe durch das überschüssige Phenylhydrazin zur CO-Gruppe oxydirt wird:

$$RCHOH.CHO + 3C_6H_5NH.NH_2 = RC({:}N.NHC_6H_5)CH{:}N.NHC_6H_5 + C_6H_5NH_2 + NH_3.$$

Die Osazonbildung ist für die Chemie der Zuckerarten von besonderer Bedeutung geworden (Bd. I).

Von den Phenylhydrazonen der Aldehyde und Ketone sind in zahlreichen Fällen isomere Formen aufgefunden worden, deren Auftreten man ebenso wie die eingehender studirten Isomerieverhältnisse der Oxime (vgl. Benzaldoxim) auf cis-trans-Isomerie zurückführt. Die ersten isomeren Osazone wurden 1895 bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dioxobernsteinsäureester (Bd. I) entdeckt, und zwar liess sich in diesem Falle das Auftreten von 3 isomeren Formen feststellen (vgl. Benzildioxim u. B. **28**, 64). Ein sicherer Anhaltspunkt für Konfigurationsbestimmungen konnte bisher jedoch in keinem Falle aufgefunden werden.

Aus den Monoximen von α-Aldehydketonen und α-Diketonen erhält man mit Phenylhydrazin *Hydrazoxime* z. B. aus Methylglyoxaloxim: **Methylglyoxalphenyhydrazoxim** $CH_3C({:}NNHC_6H_5)CH{:}NOH$, F. 134° (A. **262**, 278).

Man hat sich den Verlauf der Phenylhydrazonbildung so vorzustellen, dass zunächst ein Additionsproduct entsteht, das in seiner Constitution dem

Aldehydammoniak entspricht. In wenigen Fällen, z. B. bei Oxalessigester und bei Dioxobernsteinsäureester, hat man die Additionsproducte fassen können, die leicht unter Abspaltung von Wasser in Phenylhydrazone übergehen:

$$\begin{matrix} CO_2C_2H_5.CO \\ | \\ CO_2C_2H_5.CH_2 \end{matrix} + NH_2NHC_6H_5 = \begin{matrix} CO_2C_2H_5C\langle^{NH-NHC_6H_5}_{OH} \\ | \\ CO_2C_2H_5CH_2 \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} CO_2C_2H_5.CO \\ CO_2C_2H_5.CO \end{matrix} + 2NH_2NHC_6H_5 = \begin{matrix} CO_2C_2H_5C\langle^{NH-NHC_6H_5}_{OH} \\ | \\ CO_2C_2H_5C\langle^{NH-NHC_6H_5.}_{OH} \end{matrix}$$

Die Thatsache, dass auch der Dioxobernsteinsäureester eine additionelle Verbindung giebt, spricht für die Aldehydammoniakauffassung und gegen die bei dem Oxalessigester mögliche, der Formel $CO_2C_2H_5.CH:C(ONH_3NH C_6H_5)CO_2C_2H_5$ entsprechende Ammoniumsalzauffassung (A. **295**, 339). Phenylhydrazin-p-sulfosäure (S. 178) scheint mit den Aldehyden nur Additionsproducte der Formel $RCH(OH)NHNHC_6H_4SO_3H$ zu geben (B. **35**, 2000).

Da die Phenylhydrazone für die betreffenden, Aldehyd- und Ketongruppen enthaltenden Verbindungen kennzeichnend sind, so waren sie vorgreifend bei den aliphatischen Verbindungen häufig zu erwähnen und werden uns später bei den aromatischen, Aldehyd- und Ketongruppen enthaltenden Verbindungen ebenfalls begegnen. Es scheint jedoch zweckmässig, auf die aliphatischen Phenylhydrazonverbindungen zusammenfassend zu verweisen, es finden sich im ersten Band bei den betreffenden Hauptkörpern erwähnt: Phenylhydrazone der einfachen Aldehyde; der einfachen Ketone; der Diketone; der Glyoxylsäure; der Brenztraubensäure; der Acetessigester; der Laevulinsäure; des Mesoxalsäurealdehydes; des Acetonoxalesters; der Mesoxalsäure; des Oxalessigesters; des Acetondicarbonsäureesters; der Acetondiessigsäure; der Tetrose; des Oxalyldiacetons; der Dioxobernsteinsäure; des Oxalbernsteinsäureesters; der Arabinose; der Rhamnose; der Glucosen; des Milchzuckers; der Maltose und Isomaltose.

Bildungsweisen der Phenylhydrazone. 1. Durch Einwirkung von Phenylhydrazin und unsym. Alkylphenyl- oder unsym. Diphenylhydrazin auf Aldehyde und Ketone (s. o.). 2. Durch Addition von Phenylhydrazin an dreifach miteinander gebundene Kohlenstoffatome; so bildet sich das Phenylhydrazon des Oxalessigesters auch durch Addition von Phenylhydrazin an Acetylendicarbonsäureester.

$$\begin{matrix} CO_2C_2H_5.C \\ \vdots \\ CO_2C_2H_5.C \end{matrix} + NH_2NHC_6H_5 = \begin{matrix} CO_2C_2H_5.C:N.NHC_6H_5 \\ CO_2C_2H_5.CH_2 \end{matrix}$$

3. Durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen auf manche aliphatische Verbindungen mit leicht ersetzbaren Wasserstoffatomen, wie Malonsäureester und Acetessigester (vgl. S. 133):

$$(CO_2C_2H_5)_2CH_2 + C_6H_5.N_2OH = (CO_2C_2H_5)_2C:N.NHC_6H_5 + H_2O$$

Phenylhydrazon-mesoxalester.

Die Untersuchung desmotroper Verbindungen, bei denen die Enol- und und Ketoform isolirt werden kann, wie beim Mesityloxydoxalester (Bd. I), dem Diacetbernsteinsäureester (Doppelenol- und Ketoform) u. a., hat ergeben, dass nur die Enolform, nicht aber die desmotrope Ketoform mit Diazoniumsalzen reagirt. Es ist daher anzunehmen, dass in allen Fällen die Azogruppe zunächst am Enolhydroxyl angreift unter Bildung von O-Azoverbindungen, welche sich freiwillig in C-Azoverbindungen und weiterhin

in Phenylhydrazone umlagern (B. **41**, 4012). In einzelnen Fällen (s. Tribenzoylmethan) ist die Isolirung der verschiedenen Zwischenproducte gelungen.

Die aus Malonsäureester mit Diazobenzolhydrat erhaltene Verbindung ist identisch mit der aus Mesoxalsäureester und Phenylhydrazin erhaltenen. Für die aus Acetessigester und Diazobenzolsalzen entstehende Verbindung ist vielleicht die Hydrazonformel $C_6H_5NHN{:}C(COCH_3)CO_2C_2H_5$ durch die desmotrope Formel eines **Benzolazoacetessigesters** $C_6H_5N{:}N.CH(COCH_3)CO_2C_2H_5$ zu ersetzen, da der Ester sich in verdünnter Natronlauge zu einem Salz auflöst, aus dem er durch CO_2 unverändert wieder ausgeschieden wird, ein Verhalten, das durch das Vorhandensein noch eines der leicht beweglichen H-Atome des Acetessigesters am besten erklärt wird (B. **32**, 197; A. **312**, 128). Andrerseits wird der Benzolazoacetessigester durch Verseifen und Abspaltung von CO_2 in das Hydrazon des Brenztraubenaldehyds $C_6H_5NH.N{:}CHCOCH_3$ übergeführt. Hierbei muss also eine Umlagerung stattfinden; denn das Brenztraubenaldehydrazon ergiebt beim Behandeln mit Chloressigester und Natriumaethylat einen Ester, aus dem durch Reduction Anilidoessigsäure entsteht. Letzteres ist nur möglich, wenn der Rest der Chloressigsäure mit demselben N-Atom verbunden war, an dem die Phenylgruppe stand (A. **247**, 190). Das aus Cyanessigester und Diazobenzolsalzen entstehende Product tritt in zwei Formen auf, α-Form, F. 125°, β-Form, F. 85°, die als stereoisomere Hydrazonformen $C_6H_5NH.N{:}C(CN)CO_2R$ aufgefasst werden. Durch Alkali wird die β-Form leicht in die α-Form umgelagert (B. **38**, 2266). Glutakonsäureester (s. Bd. I) reagirt mit 2 Mol. Diazobenzolsalzen unter Bildung von Verbindungen welche gleichzeitig die Phenylhydrazon- und die Azogruppe enthalten: $CO_2R.C{:}(N.NHC_6H_5).CH{:}C.(N{:}NC_6H_5)CO_2R$ (B. **40**, 4928). Ueber die Constitution der Einwirkungsproducte von Diazobenzolsalzen auf Aminocrotonsäureester, Methylamino- und Diaethylaminocrotonsäureester s. B. **36**, 1449.

Die Neigung zur Phenylhydrazonbildung ist so gross, dass aus Alkylacetessigsäuren durch Diazobenzolchlorid CO_2 unter Bildung des Phenylhydrazons eines α-Diketons abgespalten wird und aus Alkylacetessigestern unter Abspaltung der Acetylgruppe Phenylhydrazone von α-Ketoncarbonsäureestern entstehen:

$$\begin{matrix} CH_3.CH.CO_2H \\ CH_3.\dot{C}O \end{matrix} + C_6H_5N_2Cl = \begin{matrix} CH_3.C{:}N.NHC_6H_5 \\ CH_3\dot{C}O \end{matrix} + CO_2 + HCl$$

Diacetylphenylhydrazon (s. Bd. I).

$$\begin{matrix} CH_3.CH.CO_2C_2H_5 \\ CH_3.\dot{C}O \end{matrix} + C_6H_5N_2Cl + H_2O = \begin{matrix} CH_3C.CO_2C_2H_5 \\ \ddot{N}.NHC_6H_5 \end{matrix} + CH_3CO_2H + HCl$$

Phenylhydrazonbrenztraubensäureester.

Auch aus Malonsäure und Diazobenzolchlorid entsteht unter Abspaltung von CO_2 Glyoxylsäurephenylhydrazon (C. 1905 I, 1538).

Ueber Gesetzmässigkeiten bei der Abspaltung von Acidylgruppen aus Diacidylessigestern durch Diazobenzolsalze s. B. **35**, 915. — Die Diazobenzolsalze wirken hierbei analog der salpetrigen Säure, welche unter denselben Bedingungen zur Oximbildung führt (s. Bd. I).

Umwandlungen der Phenylhydrazone. Erwärmt man die Phenylhydrazone mit verdünnten Mineralsäuren, so zerfallen sie in ihre Generatoren. Durch vorsichtige Reduction sind manche Phenylhydrazone in Phenylhydrazidoverbindungen übergeführt worden (s. Benzylphenylhydrazin; Phenylhydrazidoessigsäure S. 158; B. **28**, 1223); über Oxydation von Phenylhydrazonen s. B. **30**, 736; C. 1899 I, 560. Mit Blausäure vereinigen sich die Phenylhydrazone z. Teil noch leichter wie die Aldehyde und Ketone

selber zu Cyanhydrinen oder Nitrilen von α-Phenylhydrazidocarbonsäuren $RCH(NHNHC_6H_5)CN$ (vgl. B. **33**, 3550 u. a. O.).

Nur wenige Klassen organischer Verbindungen sind in dem Maasse zur Bildung heterocyclischer Verbindungen befähigt, wie die Hydrazinabkömmlinge, deren intramoleculare Condensationsreactionen daher für die Entwickelung der Chemie der stickstoffhaltigen Ringsysteme von grosser Bedeutung sind. Einigen der wichtigsten Condensationen begegneten wir bereits bei den Phenylhydrazonen der Fettkörper, sie sollen im Nachfolgenden zusammengestellt werden, andere sind im Anschluss an die Säurehydrazide zu erwähnen.

1. Die Phenylhydrazone der Aldehyde, Ketone und Ketonsäuren liefern beim Erhitzen mit Chlorzink, Zinnchlorür oder Mineralsäuren *Indole*.

2. Die Phenylhydrazone von α-Olefinaldehyden und -Ketonen gehen durch Umlagerung in *Pyrazoline* über.

3. Die Osazone oder Bisphenylhydrazone von α-Dialdehyden, α-Aldehydketonen, α-Diketonen geben bei der Oxydation *Osotetrazone*.

4. Die α-Osazone und Osotetrazone wandeln sich beim Kochen mit Säuren in *Osotriazole* um.

5. Die α-Hydrazoxime gehen bei Behandlung mit Wasser entziehenden Mitteln in *Osotriazole* über.

6. Die Phenylhydrazone der 1,3-Oxymethylenketone und β-Diketone bilden leicht unter Wasseraustritt *Pyrazole*, ringförmige stickstoffhaltige Abkömmlinge von 1,3-Olefinketonen.

7. Die Phenylhydrazone von 1,4-Diketonen gehen in n-*Anilidopyrrole* über.

Uebrigens hat man bei der Gewinnung der ringförmigen Condensationsproducte der Hydrazone häufig die Hydrazone selbst nicht isolirt, sondern über sie hinweg gearbeitet.

Im Nachfolgenden werden die Heteroringbildungen der Phenylhydrazone schematisch zusammengestellt:

$CH_3-C{:}N.NHC_6H_5$ $\dot{C}H_3$	→	CH_3-C-NH $\dot{C}H-$ $\rangle C_6H_4$	α-Methylindol oder Methylketol
$CH{:}CH_2$ $\dot{C}H{:}N.NHC_6H_5$	→	CH_2-CH_2 $\dot{C}H{=}N$ $\rangle NC_6H_5$	n-Phenylpyrazolin
$CH{:}N.NHC_6H_5$ $\dot{C}H{:}N.NHC_6H_5$	→	$CH{=}N-NC_6H_5$ $\dot{C}H{=}N-\dot{N}C_6H_5$	Glyoxalosotetrazon
$CH_3.C{:}N.NC_6H_5$ $CH_3.\dot{C}{:}N.\dot{N}C_6H_5$	→	$CH_3.C{=}N$ $CH_3.\dot{C}{=}N$ $\rangle NC_6H_5$	Diacetylosotriazon od. n-Phenyldimethylosotriazol
$CH_3.C{:}N.NHC_6H_5$ $CH_3.\dot{C}{:}N.OH$	→		
$CH_3.CO$ $+NH_2NHC_6H_5$ $\dot{C}H{:}CHOH$	→	$CH_3.C{=}N$ $\dot{C}H{=}CH$ $\rangle NC_6H_5$	1-Phenyl-3-methylpyrazol
	→	$CH{=}N$ $\dot{C}H{=}C$ $\rangle NC_6H_5$ $\quad\backslash CH_3$	1-Phenyl-5-methylpyrazol
$CH_3.CO$ $+NH_2NHC_6H_5$ $\dot{C}H_2.CO$ $\quad\backslash CH_3$	→	$CH_3.C{=}N$ $\dot{C}H{=}C$ $\rangle NC_6H_5$ $\quad\backslash CH_3$	1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazol
$\quad/CH_3$ $CH_2.CO$ $+NH_2NHC_6H_5$ $\dot{C}H_2.CO$ $\quad\backslash CH_3$	→	CH_3 $CH{=}C$ $\dot{C}H{=}C$ $\rangle N-NHC_6H_5$ $\quad\backslash CH_3$	n-Anilido-α-dimethylpyrrol.

Phenylhydrazinabkömmlinge anorganischer Säuren.

Thionylphenylhydrazon $C_6H_5NH.N:SO$, F. 105°, bildet schwefelgelbe Prismen. Es wird ähnlich wie die *Thionylalkylamine* (Bd. I) und die *Thionylaniline* (S. 95) durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenylhydrazin erhalten. Alle Phenylhydrazine mit freier Amidogruppe geben mit Thionylchlorid: Thionylphenylhydrazone (B. **27**, 2549). In glatter Reaction bildet sich Thionylphenylhydrazon auch bei der Einwirkung von Thionylanilin auf Phenylhydrazin. Ferner entsteht das Thionylphenylhydrazon aus der **Phenylhydrazinsulfinsäure** $C_6H_5NH.NH.SOOH$, dem Einwirkungsproduct von Schwefeldioxyd auf Phenylhydrazin, bei gelindem Erwärmen (B. **23**, 474). Mit Thionylchlorid, Acetylchlorid und anderen Säurechloriden setzt sich das Thionylphenylhydrazon zu *Diazobenzolchlorid* um (A. **270**, 114).

Phenylhydrazinsulfonsäure $C_6H_5NH.NHSO_3H$. Das Kaliumsalz entsteht bei der Reduction des benzoldiazosulfonsauren Kaliums mit schwefliger Säure oder Monoalkalisulfit. Ueber das Verhalten des Kaliumsalzes gegen Mineralsäuren und die Rolle, die es in der Geschichte der Entdeckung des Phenylhydrazins spielt, s. S. 150.

p-Nitrophenylhydrazindisulfosäure $C_6H_4(NO_2)N(SO_3H)NH(SO_3H)$. Ihr Dikaliumsalz bildet schwefelgelbe Nädelchen, welche aus Nitrodiazobenzolester, -nitrat oder Nitroisodiazobenzolkalium mit überschüssiger Sulfitlauge entstehen, sie liefert durch Spaltung mit Salzsäure p-Nitrophenylhydrazin und löst sich in überschüssiger Kalilauge zu einem rothen **Trikaliumsalz** $C_6H_4(NO_2)N(SO_3K)NK(SO_3K)$ (B. **29**, 1830).

Azobenzolphenylhydrazinsulfosäure $C_6H_5N:N.C_6H_4NH.NHSO_3H$, blaurote Nadeln, die sich schon unter 100° zersetzen, entsteht durch Einwirkung von SO_2 auf eine concentrirte Lösung von Diazobenzolsulfat (S. 149). Mit Aldehyden condensirt sie sich unter Abspaltung der Sulfogruppe zu Hydrazonen (C. 1909 I, 355).

Phenylbenzolsulfazid $C_6H_5NH.NH.SO_2C_6H_5$, F. 148—150° u. Z., entsteht aus Phenylhydrazin und Benzolsulfochlorid in Aether und aus Diazobenzolsalzlösung mit SO_2 (S. 149) oder Natriumhydrosulfit (B. **20**, 1238; **40**, 422).

Ueber die Einwirkung von PCl_3, $POCl_3$, $PSCl_3$, $AsCl_3$, BCl_3, $SiCl_4$ auf Phenylhydrazin s. A. **270**, 123.

Carbonsäureabkömmlinge des Phenylhydrazins.

Die Einführung von Carbonsäureresten der verschiedenten Art in Phenylhydrazin lässt sich ebenso leicht und meist auf dieselbe Weise bewirken, wie bei dem Anilin. Das Gebiet der so aus dem Phenylhydrazin entstehenden Verbindungen steht an Umfang dem Gebiet der Carbonsäureabkömmlinge des Anilins kaum nach, es in der Mannigfaltigkeit der Erscheinungen übertreffend.

Die Säurehydrazide und die Hydrazidosäuren haben sich ebenso wie die Phenylhydrazone zur Bildung heterocyclischer Verbindungen besonders befähigt erwiesen. Nach jeder Gruppe von Carbonsäureabkömmlingen des Phenylhydrazins werden die wichtigsten Heteroringbildungen übersichtlich zusammengestellt, die später in dem Abschnitt „Heterocyclische Verbindungen" in anderem Zusammenhang abgehandelt werden.

Die *Nitrohydrazone*, *Amidrazone* und *Formazylverbindungen* werden im Anschluss an die einfacheren Carbonsäureabkömmlinge des Phenylhydrazins abgehandelt.

Fettsäureabkömmlinge. Die Fettsäurereste treten leicht in die Amidogruppe des Phenylhydrazins ein unter Bildung von sym. oder β-Acidylverbindungen (vgl. C. 1898 II, 1050). Zur Darstellung der unsymmetrischen oder α-Acidylverbindungen behandelt man 1. Natriumphenylhydrazin mit Säurechloriden und Säureanhydriden (B. **22**, R. 664); 2. β-Acetphenylhydrazin mit Säurehaloïden und spaltet alsdann die β-Acetgruppe durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ab, wodurch die in α-Stellung getretene Gruppe nicht angegriffen wird (B. **26**, 945).

Zur Unterscheidung von asym. und sym. Phenylhydraziden kann ihr Verhalten gegen Eisenchlorid und conc. Schwefelsäure dienen, wodurch die asym. Verbindungen nicht gefärbt werden, während die sym. Verbindungen rothe bis blauviolette Färbungen geben (B. **27**, 2965: Bülow'sche Reaction).

Sym. **Formylphenylhydrazid** $C_6H_5NH.NH.CHO$, F. 145°, aus Ameisensäure oder Ameisenester mit Phenylhydrazin (B. **27**, 1522; **28**, R. 764; C. 1903 I, 829).

Asym. oder α-**Acetphenylhydrazid** $C_6N_5N(COCH_3)NH_2$, F. 124°, aus αβ-Diacetphenylhydrazin durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (B. **27**, 2964). Sym. oder β-**Acetphenylhydrazid** $C_6H_5NH.NHCOCH_3$, F. 128°, aus Phenylhydrazin mit Essigsäureanhydrid oder beim Kochen mit Eisessig (A. **190**, 129). αβ-**Diacetphenylhydrazid** $C_6H_5N(CO.CH_3)NHCOCH_3$, F. 106°, aus Kaliumphenylhydrazin in Aether mit Acetylchlorid (B. **20**, 47). **Propionyl-, Isobutyrylphenylhydrazid**, F. 158° und 143°, s. C. 1898 II, 1051.

Heteroringbildungen der Fettsäurephenylhydrazidabkömmlinge: Erhitzt man das sym. Formylphenylhydrazid mit Formamid, so entsteht n-*Phenyltriazol* (B. **27**, R. 801). Ebenfalls ein Ameisensäureabkömmling des Phenylhydrazins ist das n-*Diphenylisodihydrotetrazin*, welches bei der Einwirkung von Chloroform und Alkalilauge auf Phenylhydrazin entsteht, während primäre Amine bei dieser Reaction bekanntlich Carbylamine oder Isonitrile liefern.

Aus den symm. oder β-Acidylphenylhydraziden entstehen mit Phosgen, Thiophosgen und Isocyanphenylchlorid heterocyclische Verbindungen: *Oxybiazolinderivate* (B. **26**, 2870), die man auch als cyclische Kohlensäureabkömmlinge auffassen kann.

$C_6H_5NH.NHCHO$	$\xrightarrow{H.CONH_2}$	$C_6H_5N-N\diagdown CH$ $\dot{C}H=N\diagup$	n-Phenyltriazol
$C_6H_5NH.NH_2$	$\xrightarrow[KOH]{HCCl_3}$	$C_6H_5N—N=CH$ $\dot{C}H=N-\dot{N}C_6H_5$	n-Diphenylisodihydrotetrazin
$C_6H_5NH.NH.COCH_3$	$\xrightarrow{COCl_2}$	$C_6H_5N—N\diagdown C.CH_3$ $\dot{C}O—O\diagup$	n-Phenyl-c-methyl-oxybiazolon
	$\xrightarrow{CSCl_2}$	$C_6H_5N—N\diagdown C.CH_3$ $\dot{C}S—O\diagup$	n-Phenyl-c-methyl-thiooxybiazolin
	$\xrightarrow{C_6H_5N:CCl_2}$	$C_6H_5N—N\diagdown C.CH_3$ $C_6H_5N:\dot{C}—O\diagup$	n-Phenyl-c-methyl-phenylimido-oxybiazolin.

Alkoholsäureabkömmlinge des Phenylhydrazins. Sym. **Phenylhydrazidoessigsäure** $C_6H_5NH.NH.CH_2CO_2H$, F. 158°, wird durch Reduction von Glyoxylsäurephenylhydrazon erhalten, in das sie durch Oxydation mit ammoniakalischer Kupferlösung wieder übergeht. Ihr Ester entsteht neben der asym. Verbindung aus Chloressigester und Phenylhydrazin, während die Chloressigsäure und deren Amide mit Phenylhydrazin asym. **Phenylhydrazidoessigsäure** $C_6H_5N(NH_2)CH_2COOH$, F. 167°, bez. deren Abkömmlinge liefern (B. **36**, 3877; vgl. auch das Verhalten von Chloracetyl-harnstoffen und -urethanen gegen Phenylhydrazin C. 1899 II, 421); der Ester der asym. Säure

entsteht durch Reduction von *Nitrosophenylglycinester* $C_6H_5N(NO)CH_2CO_2C_2H_5$ (B. **28**, 1223); Amid, F. 150°, Anilid, F. 149°, as-Phenylhydrazid $C_6H_5N(NH_2)CH_2CON(NH_2)C_6H_5$, F. 155° (A. **301**, 55); sym. Phenylhydrazid $C_6H_5N(NH_2)CH_2.CONHNHC_6H_5$, F. 178° (B. **29**, 622).

as-Phenylhydrazido-β-propionsäureester $C_6H_5N(NH_2).CH_2.CH_2.CO_2C_2H_5$, Kp.₉ 175°, aus Nitroso-β-anilidopropionsäureester gewonnen (B. **29**, 515). **as-Phenylhydrazido-β-buttersäure** $C_6H_5N(NH_2).CH(CH_3)CH_2COOH$, F. 111°, aus β-Chlorbuttersäure mit Phenylhydrazin (J. pr. Ch. [2] **45**, 87).

Heteroringbildungen der Phenylhydrazidosäuren. 1. Mit Formamid condensirt sich der asym. Phenylhydrazidoessigsäureester zu *Phenylketohydro-α-triazin*. 2. In ähnlicher Weise erhält man aus asym. Anilidoessigsäure-α-phenylhydrazid $C_6H_5N(NH_2)CO.CH_2NHC_6H_5$ mit krystallisirter Ameisensäure n-*Diphenylketotetrahydro-α-triazin* (s. u.). 3. Der aus dem asym.-Phenylhydrazidoessigsäureester mit Kaliumcyanat entstehende 1-Phenylsemicarbazid-1-essigsäureester $C_6H_5NH(CH_2CO_2R)NHCONH_2$, liefert beim Verseifen n-*Phenyldiketohexahydro-α-triazin*.

Die den β-Oxysäuren entsprechenden Phenylhydrazidocarbonsäuren: 4, 5, 6 zeigen so leicht Anhydrid- (**Pyrazolidon-** oder **Lactazam-**)bildung, dass sie häufig nicht isolirt werden können.

1. $C_6H_5N.NH_2$ / $CH_2COOC_2H_5$ —(HCONH₂)→ C_6H_5N—N=CH / CH_2—CO—NH   n-Phenylketotetrahydro-α-triazin

2. $C_6H_5N.NH_2$ / $CO.CH_2.NHC_6H_5$ —(HCOOH)→ $C_6H_5.N$—N=CH / CO—CH_2—NC_6H_5 n-Diphenylketotetrahydro-α-triazin

3. C_6H_5NH—NH—CO / $CH_2.CO_2RNH_2$ ——→ C_6H_5NH—NH—CO / CH_2—CO—NH   n-Phenyldiketohexahydro-α-triazin

4. $C_6H_5NHNH_2+ClCH_2CH_2CO_2H$ → $C_6H_5.N$—NH / CH_2·CH_2 >CO   1-Phenyl-3-pyrazolidon

5. $C_6H_5NH.NH_2+CH_3CH{:}CHCO_2H$ → C_6H_5N—NH / CO—CH_2 >CH.CH₃   1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon

6. C_6H_5N—NH_2 / CH_3CH—CH_2—CO_2H ——→ C_6H_5N—NH / CH_3CH—CH_2 >CO   1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolidon

Phenylhydrazinabkömmlinge der Monoketonsäuren. Die α-, β- und γ-Ketoncarbonsäureester reagiren mit Phenylhydrazin wie die Ketone unter Phenylhydrazonbildung. Auch die Phenylhydrazone von freien α- und γ-Ketoncarbonsäuren sind bekannt. Die Phenylhydrazone der α-, β- und γ-Ketoncarbonsäureester lassen sich mit Chlorzink oder conc. Schwefelsäure in Indolabkömmlinge umwandeln (vgl. die Indolbildung der Ketonphenylhydrazone S. 156). Die Phenylhydrazone der β- und γ-Ketoncarbonsäureester und der freien γ-Ketoncarbonsäuren zeigen leicht Lactazambildung. Das **Laevulinsäurephenylhydrazon** (Bd. I) giebt 1-*Phenyl-3-methylpyridazinon*, unter anderen Bedingungen α-*Methylindol-β-essigsäure*. Das **Acetessigesterphenylhydrazon** $C_6H_5NH.N{=}C(CH_3).CH_2CO_2C_2H_5$, F. 50°, aus Acetessigester und Phenylhydrazin (B. **27**, R. 793), liefert freiwillig das 1-*Phenyl-3-methylpyrazolon* (s. d.), dagegen mit Acetylchlorid oder überschüssiger Salzsäure das 1-*Phenyl-3-methyl-5-aethoxypyrazol* (s. d.).

Heteroringbildungen der Phenylhydrazonketonsäuren.

1. *Indol*condensation: s. S. 156.

CH_3C=N—NHC_6H_5 / CH_2—CH_2—COOH ——→ CH_3C—NH / COOH.CH_2.C—— >C_6H_4 α-Methylindol-β-essigsäure

2. *Lactazam*bildung:

$C_6H_5.NH-N$ / $CO_2C_2H_5CH_2.\ddot{C}.CH_3$ ⟶ C_6H_5N——N / $\dot{C}O.CH_2.\ddot{C}.CH_3$ 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon

$C_6H_5.NH-N$ / $CO_2H.CH_2.CH_2.\ddot{C}.CH_3$ ⟶ C_6H_5N——N / $\dot{C}O.CH_2.CH_2\ddot{C}.CH_3$ 1-Phenyl-3-methyl-pyridazinon

3. *Pyrazol*bildung:

$C_6H_5.NH-N$ / $C_2H_5OCO.CH_2.\ddot{C}.CH_3$ ⟶ C_6H_5N——N / $C_2H_5O\dot{C}=CH.\ddot{C}.CH_3$ 1-Phenyl-3-methyl-aethoxypyrazol.

Phenylhydrazinderivate der Kohlensäure: Sättigt man eine wässerige Emulsion von Phenylhydrazin mit Kohlensäure, so entsteht **phenylcarbazinsaures Phenylhydrazin** $C_6H_5NHNH.COONH_3NHC_6H_5$, eine weisse Krystallmasse (A. **190**, 123; C. 1901 II, 1051). **Phenylcarbazinsäureaethylester** $C_6H_5NHNHCOOC_2H_5$, F. 86°, entsteht durch Einwirkung von $Cl.CO_2C_2H_5$ auf eine aetherische Phenylhydrazinlösung. Auf 240° erhitzt geht es unter Abspaltung von Alkohol in *Diphenylurazin* über (A. **263**, 278; B. **26**, R. 20). as-**Phenylhydrazidoameisensäureester** $C_6H_5N(NH_2)COOC_2H_5$, Oel, entsteht aus seiner *Acet*verbindung, die aus Acetphenylhydrazin mit Chlorameisenester gewonnen wird (B. **29**, 829; **32**, 10), giebt bei weiterer Behandlung mit Chlorameisenester: **Phenylhydrazido-α,β-dicarbonsäureester** $C_6H_5N(CO_2C_2H_5)NH.CO_2C_2H_5$, F. 59°, mit $COCl_2$: **Diphenylcarbaziddicarbonsäureester** $CO[NH.N(C_6H_5)CO_2C_2H_5]_2$, F. 159°. α- und β-**Cyanphenylhydrazin** $C_6H_5(CN)N.NH_2$, F. 89°, und $C_6H_5NH.NHCN$, unbeständiges Oel, entstehen nebeneinander bei der Einwirkung von Bromcyan auf Phenylhydrazin (C. 1907 II, 802). Die α-Verbindung liefert beim Verseifen das

α-**Phenylsemicarbazid**, *Carbaminsäure-α-phenylhydrazid* $NH_2.N(C_6H_5).CO.NH_2$, F. 120°.

β-**Phenylsemicarbazid**, *Carbaminsre-β phenylhydrazid* $C_6H_5NHNHCONH_2$, F. 172°, aus Phenylhydrazinsalzen und Kaliumcyanat (A. **190**, 113) oder durch Erhitzen von Phenylhydrazin mit Harnstoff oder Urethan. Beim Erhitzen geht es in Phenylurazol und Diphenylurazin über unter Bildung von CO, CO_2, NH_3 und Benzol (B. **21**, 1224). Durch Einwirkung von Kaliumhypochlorit bildet es Diazobenzolimid (B. **40**, 3033). Phenylsemicarbazid setzt sich mit $COCl_2$, $CSCl_2$ und $C_6H_5NCCl_2$ um zu *Oxybiazolon*verbindungen (B. **26**, 2870), wie das sym. Acetphenylhydrazin (S. 159). *Nitroso*verbindung s. S. 167. Homologe Arylsemicarbazide s. C. 1898 II, 199.

m-**Tolylsemicarbazid** $CH_3C_6H_4NH.NH.CONH_2$, F. 184°, aus m-Tolylhydrazin und Harnstoff. Es besitzt antipyretische Eigenschaften (C. 1905 I, 196; II, 1299).

2,4-**Diphenylsemicarbazid**, *Phenylcarbaminsäure-α-phenylhydrazid* $C_6H_5NH.CO.N(C_6H_5)NH_2$, F. 165°, wird am besten aus Phenyldithiocarbazinsäureester $C_6H_5NHNHCSSCH_3$ (S. 161) gewonnen, indem man diesen mit Phenylcyanat zu $C_6H_5NHCON(C_6H_5).NHCSSCH_3$ vereinigt, letzteren Körper mit Jodmethyl und Alkali in den Dimethylester $C_6H_5NHCON(C_6H_5)N:C(SCH_3)_2$ umwandelt und darauf mit verd. Schwefelsäure spaltet; das 2,4-Diphenylsemicarbazid wird durch Erhitzen über seinen Schmelzpunkt in das isomere 1,4-**Diphenylsemicarbazid**, *Phenylcarbaminsäure-β-phenylhydrazid* $C_6H_5NH.CO.NHNHC_6H_5$, F. 176°, umgelagert, welches sich von dem Isomeren besonders durch seine Reaction mit $FeCl_3$: Bildung eines Azokörpers, unterscheidet (B. **36**, 1362).

Triphenylsemicarbazid $(C_6H_5)_2NCO.N(C_6H_5)NH_2$, F. 128°, entsteht in Form seiner Acet-Verbindung aus Diphenylharnstoffchlorid und β-Acetphenylhydrazin (B. **33**, 246).

Diphenylcarbazid, *Phenylhydrazinharnstoff* $(C_6H_5NH.NH)_2CO$, F. 170°, wird durch Erhitzen von Urethan oder Phenylcarbonat mit Phenylhydrazin erhalten (B. **20**, 3372; C. 1900 I, 290); durch Kochen mit alkohol. Kali oder Einwirkung von Kupfer- oder Quecksilbersalzen wird es unter Verlust von 2 H-Atomen in Salze des **Diphenylcarbazons** $C_6H_5N:NCONHNHC_6H_5$, orangerothe Nadeln, F. 157° u. Z. übergeführt (A. **263**, 274). Das Diphenylcarbazon bildet mit Metallen roth bis blau gefärbte, zum Theil explosive Salze des Typus $C_6H_5N_2CONMeNHC_6H_5$ und färbt Seide und Wolle in neutralem Bade. Durch Oxydation mit Silberacetat wird es ebenso wie das Diphenylcarbazid umgewandelt in **Diphenylcarbodiazon** $(C_6H_5N:N)_2CO$, farblose, beim Erhitzen sich zersetzende Nadeln, die beim Kochen mit alkohol. Kali das K-salz des Diphenylcarbazons regeneriren (C. 1900 II, 1108; 1901 I, 703; II, 682).

Cyclische Harnstoff- und Carbaminsäurederivate: ***Phenylurazol*** bildet sich durch Erhitzen von Phenylsemicarbazid, oder von Phenylhydrazinchlorhydrat mit Harnstoff, oder von Biuret mit Phenylhydrazin.

Diphenylurazin entsteht beim Erhitzen von Phenylcarbazinsäureaethylester und von Phenylsemicarbazid (A. **263**, 582).

1-*Phenyl*-3-*methyl*-5-*triazolon*, aus Acetylurethan mit Phenylhydrazin (B. **22**, R. 737).

$$C_6H_5NH.NH_2 + 2NH_2CONH_2 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5N-CO \\ NH-CO \end{matrix}\!\!>\!NH \quad \text{Phenylurazol}$$

$$\begin{matrix} 2C_6H_5NH.NHCOOC_2H_5 \longrightarrow \\ 2C_6H_5NH.NHCONH_2 \longrightarrow \end{matrix} \begin{matrix} C_6H_5N-NH-CO \\ CO-NH-NC_6H_5 \end{matrix} \quad \text{Diphenylurazin}$$

$$C_6H_5NH.NH_2 + NH\!\!<\!\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ COCH_3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5N-CO \\ N{=\!=}C \end{matrix}\!\!>\!NH,\ \text{C}-CH_3 \quad \text{1-Phenyl-3-methyl-5-triazolon.}$$

Phenylhydrazinderivate der Thiokohlensäure: Versetzt man eine aetherische Lösung von Phenylhydrazin mit CS_2, so entsteht **phenyldithiocarbazinsaures Phenylhydrazin** $C_6H_5NH.NH.CSSNH_3NHC_6H_5$, F. 96°. Aus der Lösung der Salze der **Phenyldithiocarbazinsäure** scheiden Mineralsäuren die freie Säure in feinen, glänzenden Blättchen ab, die sich leicht zu dem entsprechenden Disulfid oxydiren (A. **190**, 114). Die aus der Säure mit Alkali und Halogenalkylen entstehenden Mono- und Dialkylester sind z. Th. von der desmotropen Form der Phenylsulfocarbazinsäure $C_6H_5NHN:C(SH)_2$ abzuleiten, entsprechend den Formeln: $C_6H_5NHN:C(SCH_3)SH$, $C_6H_5NHN:C(SCH_3)_2$, $C_6H_5NHN:C\!<\!\begin{matrix} S-CH_2 \\ S-CH_2 \end{matrix}$; bei Einführung zweier verschiedenen Radicale treten die entstehenden Verbindungen $C_6H_5NHN:C\!<\!\begin{matrix} SR \\ SR' \end{matrix}$ in *stereoisomeren* Formen auf. Durch verdünnte Säuren werden die Dialkylester der Phenyldithiocarbazinsäure in Phenylhydrazin und Dithiokohlensäureester (s. Bd. I) gespalten (B. **34**, 1119; J. pr. Ch. [2] **65**, 473). Behandelt man das Kaliumsalz der Phenylsulfocarbazinsäure mit $COCl_2$ oder CS_2, so entstehen n-*Phenylthiobiazolonsulfhydrat* und n-*Phenyldithiobiazolinsulfhydrat* (s. S. 162).

α-Phenylsulfosemicarbazid, *Thiocarbaminsäure-α-phenylhydrazid* $NH_2.N(C_6H_5)CS.NH_2$, F. 153°, entsteht durch Einwirkung von NH_4SH auf α-Cyanphenylhydrazin. **β-Phenylsulfosemicarbazid**, *Thiocarbaminsäure-β-phenylhydrazid* $C_6H_5NH.NH.CSNH_2$, F. 200°, isomer mit Phenylthiosemicarbazid $C_6H_5NH.CSNHNH_2$ (S. 105), entsteht aus Phenylhydrazinrhodanat bei 160—170°; geht beim Erhitzen mit Salzsäure in *Sulfocarbizin* oder *Benzodiazthin* (s. S. 162) über (B. **27**, 861).

2,4-**Diphenylsulfosemicarbazid**, *Phenylthiocarbaminsäure-α-phenylhydrazid* $C_6H_5NHCSN(C_6H_5)NH_2$, F. 139°, entsteht aus Phenyldithiocarbazinsäure mit Anilin, sowie durch Vereinigung von Phenylsenföl mit Phenylhydrazin. Es lagert sich analog dem 2,4-Diphenylsemicarbazid (S. 160), aber weit leichter als jenes, unter Wanderung der einen Phenylgruppe um in

2,4-**Diphenylsulfosemicarbazid** oder *Phenylthiocarbaminsäure-β-phenylhydrazid* $C_6H_5NHCSNHNHC_6H_5$, F. 176°. Beide isomeren Verbindungen geben mit Jodmethyl und Alkali isomere Methylaether $C_6H_5N:C(SCH_3)N(C_6H_5)NH_2$ und $C_6H_5N.C(SCH_3).NHNHC_6H_5$. Mit Benzaldehyd reagirt das 2,4-Diphenylthiosemicarbazid glatt unter Bildung eines Benzylidenderivates, während die 1,4-Verbindung in diesem Sinne nicht reagirt. Weitere Umsetzungen der Isomeren siehe B. **34**, 320.

Diphenylsulfocarbazid $(C_6H_5NH.NH)_2CS$, F. 150°, bildet sich beim Erhitzen von phenylsulfocarbazinsaurem Phenylhydrazin auf 100—110°.

Diphenylsulfocarbazon $C_6H_5N{=}N.CSNH.NHC_6H_5$, blauschwarze Krystalle, entsteht bei kurz andauerndem Kochen von Diphenylsulfocarbazid mit mässig concentrirter alkoholischer Kalilauge.

Diphenylsulfocarbodiazon $(C_6H_5N{=}N)_2CS$, aus Diphenylsulfocarbazon durch Oxydation mit Mangansuperoxydhydrat, bildet rothe Nädelchen (A. **212**, 316).

Heteroringbildungen der Phenylhydrazinthiokohlensäurederivate:

$$C_6H_5NH.NH.CSSK \begin{cases} \xrightarrow{COCl_2} C_6H_5N{-}N{\searrow} \\ \qquad\quad CO{-}S{\nearrow}C.SH \quad \text{n-Phenylthiobiazolonsulfhydrat} \\ \xrightarrow{CS_2} C_6H_5N{-}N{\searrow} \\ \qquad\quad CS{-}S{\nearrow}C.SH \quad \text{n-Phenyldithiobiazolinsulfhydrat} \end{cases}$$

$$C_6H_5NH.NH.CSNH_2 \xrightarrow{-NH_3} C_6H_4{<}\begin{matrix} NH{-}N \\ S{-}CH \end{matrix} \quad \text{Phenylsulfocarbizin Benzodiazthin.}$$

Phenylhydrazinderivate des Guanidins: **Anilinoguanidin** $NH:C(NH_2).NHNHC_6H_5$ und **Amidophenylguanidin** $NH:C(NH_2).N(C_6H_5)NH_2$, entstehen nebeneinander aus Cyanamid und Phenylhydrazin (B. **29**, R. 1109; vgl. J. pr. Ch. [2] **61**, 440; C. 1901 II, 591); unter anderen Bedingungen bildet sich ein Phenylhydrazinderivat des *Biguanids*, das leicht zersetzliche **Anilbiguanid** $C_6H_5NH.NH.C:(NH).NH.C:(NH).NH_2$. Beim Erwärmen mit Cyanamid geht das Anilbiguanid (I) in n-*Phenylguanazol* (II) über, das sich auch aus *Dicyandiamid* (III) mit Phenylhydrazin bildet (B. **24**, R. 649):

$$\text{I. } \begin{matrix} C_6H_5NH.NH.C:NH \\ \begin{matrix}NH_2\\NH\end{matrix}{>}C{-}{-}NH \end{matrix} \longrightarrow \text{II. } \begin{matrix} C_6H_5N.NH.C:NH \\ HN:C{-}{-}NH \end{matrix} \longleftarrow \text{III. } \begin{matrix} C_6H_5NH.NH_2 + CN \\ \begin{matrix}NH_2\\NH\end{matrix}{>}C{-}{-}NH \end{matrix}$$

Dianilinoguanidin $NH:C(NH.NHC_6H_5)_2$, Bromhydrat, F. 180°, bildet sich als Nebenproduct bei der Einwirkung von Bromcyan auf Phenylhydrazin (S. 150).

Phenylhydrazinderivate der Dicarbonsäuren. Der *Oxanilsäure* und dem *Oxanilid* entsprechen **Oxalphenylhydrazilsäure** $C_6H_5NH.NH.CO.CO_2H$, F. 110° (A. **236**, 197), und das **Oxalphenylhydrazid** $(C_6H_5NH.NH.CO)_2$, F. 278°.

Von der *Malonsäure* leiten sich die folgenden Phenylhydrazinabkömmlinge ab: **Malonestersäurephenylhydrazid**, *Malonphenylhydrazilsäureester* $C_6H_5NH.NH.CO.CH_2.COOC_2H_5$, F. 90°, aus Malonestersäurechlorid mit Phenylhydrazin. Die Verbindung löst sich leicht in Kalilauge, und aus der Lösung fällt Salzsäure das **Malonylphenylhydrazid**, 1-*Phenyl*-3,5-*pyrazolidon*

(Formel s. u.). **Malonyldiphenylhydrazid** $(C_6H_5NH.NH.CO)_2CH_2$, F. 187°, aus Malonsäureamid und Phenylhydrazin bei 200° (B. **25**, 1550).

Von der *Aethylenbernsteinsäure* sind die entsprechenden Verbindungen wie von der Malonsäure bekannt. **Bernsteinphenylhydrazilsäureester**, F. 107°; **Succinylphenylhydrazin** (s. u.) aus Phenylhydrazinchlorhydrat und Succinylchlorid (B. **26**, 2181). **Succinyldiphenylhydrazid** $(CH_2CO.NH.NHC_6H_5)_2$, F. 209° (B. **21**, 2462). Dazu kommt das **Anilsuccinimid** $(CH_2CO)_2NNHC_6H_5$.

Phenylhydrazinderivate von Olefindicarbonsäuren und Oxydicarbonsäuren. Maleïnsäureanhydrid liefert mit Phenylhydrazin das **Maleïnphenylhydrazil**. Kocht man Maleïnsäure oder Fumarsäure in Wasser gelöst mit überschüssigem Phenylhydrazin, so addirt es sich wie an Acryl- oder Crotonsäure und nach der Addition findet Lactazambildung (S. 159) statt (B. **26**, 117), es entsteht 1-*Phenyl*-5-*pyrazolidon*-3-*carbonsäure* (s. d.).

Heteroringbildungen der Phenylhydrazinderivate von Dicarbonsäuren:

$$CH_2\!\!<\!\!{CONH.NHC_6H_5 \atop COOH} \longrightarrow CH_2\!\!<\!\!{CO-NH \atop CO-NC_6H_5}$$ Malonylphenylhydrazin, 1-Phenyl-3,5-pyrazolidon

$${CH_2-COCl \atop CH_2-COCl} \xrightarrow{HCl.NH_2.NH.C_6H_5} {CH_2-CO-NH \atop CH_2-CO-NC_6H_5}$$ Succinylphenylhydrazin

$${CH_2-CONH.NHC_6H_5 \atop CH_2-COOH} \longrightarrow {CH_2-CO \atop CH_2-CO}\!\!>\!N.NHC_6H_5$$ Anilsuccinimid

$${CH-COOH \atop CH-COOH} \xrightarrow{NH_2NHC_6H_5} {CO_2H.CHNH \atop CH_2CO}\!\!>\!NC_6H_5$$ 1-Phenyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure.

Hydrazidine oder Amidrazone. Nitrazone. Phenylhydrazoaldoxime. Phenylazoaldoxime (Nitrosazone). Formazylverbindungen.

Im Anschluss an die Phenylhydrazinderivate der Carbonsäuren sind einige Klassen von Verbindungen abzuhandeln, die nach dem Typus der Amidine zusammengesetzt sind. Die Hydrazidine sind Amidine, deren Imidogruppe durch die Phenylhydrazongruppe ersetzt ist, bei den Nitrazonen ist ausserdem die Amidogruppe durch die Nitrogruppe, bei den Formazylverbindungen durch die Azophenylgruppe vertreten:

$CH_3C\!\!<\!\!{NH_2 \atop NH}$	$CH_3C\!\!<\!\!{NH_2 \atop N.NHC_6H_5}$	$CH_3C\!\!<\!\!{NO_2 \atop NNHC_6H_5}$	$HC\!\!<\!\!{N=NC_6H_5 \atop N-NHC_6H_5}$
Acetamidin	Aethenylphenylhydrazidin	Nitroacetaldehydrazon	Formazylwasserstoff.

Hierzu treten ferner noch die Phenylazoaldoxime, die stabilen Umlagerungsproducte der sehr labilen Nitrosophenylhydrazone:

$CH_3C\!\!<\!\!{NO \atop NNHC_6H_5}$	$CH_3C\!\!<\!\!{NOH \atop N:NC_6H_5}$
(Nitrosoacetphenylhydrazon)	Phenylazoacetaldoxim.

A. Hydrazidine und Amidrazone.

Aethenylphenylhydrazidin $CH_3C\!\!<\!\!{N.NHC_6H_5 \atop NH_2}$. Das Chlorhydrat dieser Base entsteht durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf salzsauren Acetimidoaether (B. **17**, 2002). **Cyanamidrazon** oder **Dicyanphenylhydrazin** $NC-C\!\!<\!\!{N.NHC_6H_5 \atop NH_2}$, F. 160° unter Zers., und **Diamidrazon** oder **Cyanphenylhydrazin** $\left(C_6H_5.NH.N\!\!>\!\!{\atop NH_2}\!C\right)_2$, F. 225°, entstehen durch Einwirkung von Cyan auf Phenylhydrazin. Das Dicyanphenylhydrazin entsteht auch durch Reduction des Blausäureadditionspro-

ducts des Diazobenzolcyanids (S. 128), welchem daher wahrscheinlich die folgende Formel zukommt: $C_6H_5N{:}NC\langle{}^{NH}_{CN}$ (B. **28**, 2082; A. **287**, 300). Die Constitution des Cyanamidrazons folgt aus seiner Bildung durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf *Flaveanwasserstoff* $NC{-}C\langle{}^{S}_{NH_2}$, die Constitution des Diamidrazons aus seiner Bildung durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf *Rubeanwasserstoff* ${}^{S}_{NH_2}\rangle C{-}C\langle{}^{S}_{NH_2}$ (s. Bd. I) und auf Oxaldiamidoxim ${}^{HON}_{NH_2}\rangle C{-}C\langle{}^{NOH}_{NH_2}$ (B. **26**, 2385). Das Diamidrazon entsteht auch durch reductive Spaltung des Diformazyls (S. 166).

Acetylamidrazon, *Brenztraubensäurephenylhydrazidin* $CH_3CO.C\langle{}^{N.NHC_6H_5}_{NH_2}$ F. 182°, entsteht aus dem Formazylmethylketon (S. 166) durch Reduction mit Schwefelammonium (B. **26**, 2783).

Heteroringbildungen bei Amidrazonen. Die Amidrazone condensiren sich mit Carbonsäuren, deren Anhydriden oder Chloriden zu heterocyclischen Verbindungen der *Triazol*gruppe (s. d.). Mit salpetriger Säure gehen die Amidrazone in *Tetrazol*körper (s. d.) über. Cyanamidrazon giebt mit Essigsäureanhydrid: n-Phenyl-3-cyan-5-methyltriazol, mit salpetriger Säure: n-Phenyl-3-cyantetrazol:

$$\begin{matrix}C_6H_5NH.N\\NH_2\end{matrix}\rangle C.CN \xrightarrow{CH_3COOH} \begin{matrix}C_6H_5N{-}N\\CH_3C{=}N\end{matrix}\rangle C.CN \quad \text{n-Phenyl-3-cyan-5-methyltriazol}$$

$$\begin{matrix}C_6H_5NH.N\\NH_2\end{matrix}\rangle C.CN \xrightarrow{N_2O_3} \begin{matrix}C_6H_5N{-}N\\N{=}N\end{matrix}\rangle C.CN \quad \text{n-Phenyl-3-cyan-tetrazol.}$$

B. **Nitrohydrazone** oder **Nitrazone** sind die den Amidrazonen entsprechenden Nitroverbindungen; sie entstehen aus den Alkalisalzen primärer Nitroparaffine (Bd. I) mit Diazoniumsalzen und wurden früher als Nitroazoparaffine (S. 143) betrachtet; die freien Verbindungen sind jedoch wahrscheinlich als nitrirte Hydrazone aufzufassen, während sich ihre Metallsalze von der tautomeren Form der Phenylazonitrosäure: $RC\langle{}^{NOOH}_{N:NC_6H_5}$ ableiten. Durch Alkalien werden sie leicht in Nitrite und β-Acidylphenylhydrazide gespalten (B. **31**, 2626):

$$CH_3C(NO_2){:}NNHC_6H_5 + KOH = CH_3CONHNHC_6H_5 + NO_2K.$$

Gewisse polyhalogenirte Diazoverbindungen vereinigen sich mit primären Nitroparaffinen auch im Molecularverhältnis 2 : 1, wobei gemischte Azoverbindungen entstehen (B. **36**, 3833).

Nitroformaldehydrazon $CH(NO_2){:}N.NHC_6H_5$ zwei Formen; α- F. 75°, β- F. 85° (B. **34**, 2002), giebt mit Diazomethan einen unbeständigen O-Methylaether $HC({:}NOOCH_3)N{:}NC_6H_5$, F. 54°, mit Jodmethyl und Natriummethylat dagegen ein N-Methylderivat $HC(NO_2){:}NN(CH_3)C_6H_5$, F. 92°, welches bei der Reduction Phenylmethylformhydrazidin $CH(NH_2){:}NN(CH_3)C_6H_5$, F. 101°, und weiterhin Methylamin und as-Phenylmethylhydrazin liefert (B. **34**, 574).

Nitroacetaldehydrazon $CH_3C(NO_2){:}NNHC_6H_5$, gelbe Blättchen, F. 142°, giebt mit Diazomethan den O-Methylaether $CH_3C({:}NOOCH_3).N{:}NC_6H_5$, F. 68°.

C. **Phenylhydrazoaldoxime** und **Phenylazoaldoxime** (Nitrosazone). Bildungsweisen: 1. Reducirt man die Nitrazone mit alkohol. Schwefelammon,

so entstehen Phenylhydrazoaldoxime, welche durch Eisenchlorid leicht zu den Phenylazoaldoximen oxydirt werden:

$$RC(NO_2):NNHC_6H_5 \xrightarrow{H} RC(:NOH)NHNHC_6H_5 \xrightarrow{O} RC(:NOH)N:NC_6H_5.$$

2. Die O-Methylaether der Nitrazone (s. o.) zerfallen beim Kochen mit Wasser glatt in Formaldehyd und Phenylazoaldoxime:

$$RC\langle{}^{NOOCH_3}_{N:NC_6H_5} \longrightarrow RC\langle{}^{NOH}_{N:NC_6H_5} + CH_2O.$$

3. Aus den Aldehydphenylhydrazonen entstehen mit Amylnitrit und Natriumalkoholat oder Pyridin in erster Phase wahrscheinlich die sehr labilen Nitrosohydrazone (Nitrosazone), die sich leicht in die Azoaldoxime umlagern (B. **35**, 54, 108; **36**, 53, 86, 347):

$$RCH:NNHC_6H_5 \longrightarrow RC(NO):NNHC_6H_5 \longrightarrow RC(:NOH)N:NC_6H_5.$$

Die Arylhydrazone der Glyoxylsäure gehen durch Einwirkung von salpetriger Säure unter Abspaltung von CO_2 in Phenylazoaldoxime über (C. 1905 I, 1538).

Phenylhydrazoformaldoxim $HC(:NOH)NH.NHC_6H_5$, weisse Nadeln, F. 113°, aus Nitroformaldehydrazon mit alkoh. Schwefelammon, giebt durch Oxydation mit Eisenchlorid

Phenylazoformaldoxim $HC(:NOH)N:NC_6H_5$, goldgelbe Nadeln, F. 94° u. Z.

Phenylhydrazoacetaldoxim $CH_3C(:NOH)NHNHC_6H_5$, F. 128°, aus Nitroacetaldehydrazon, giebt durch Oxydation

Phenylazoacetaldoxim $CH_3C(:NOH)N:NC_6H_5$, F. 118°; dieses entsteht auch aus dem O-Methylaether des Nitroacetaldehydrazons (s. o.) beim Kochen mit Wasser, ferner aus Acetaldehydphenylhydrazon oder Benzolazoaethan (S. 143) mit Amylnitrit und Natriumaethylat oder Pyridin, sowie schliesslich aus Acetaldehyd-Ammoniak mit Nitrosophenylhydrazin (B. **35**, 1009). Sein Ag-Salz giebt mit Jodmethyl den O-Methylaether $CH_3C(:NOCH_3)N:NC_6H_5$, Oel, $Kp._{12}$ 134°, das Na-Salz mit Jodmethyl dagegen einen N-Methylaether, F. 96°; der letztere Aether erleidet leicht unter dem Einfluss von Natriumalkoholat cyclische Condensation zu *Phenylmethyltriazol:*

$$CH_3C\langle{}^{O-NCH_3}_{N:NC_6H_5} \xrightarrow{-H_2O} CH_3C\langle{}^{N=CH}_{N-NC_6H_5}.$$

Durch Salzsäure werden die Phenylazoaldoxime unter primärer Addition und Wanderung des Chloratoms in den Benzolkern in Chlorphenylhydrazoaldoxime umgewandelt:

$$RC(:NOH)N:NC_6H_5 \xrightarrow{HCl} RC(:NOH)NH.NCl.C_6H_5 \longrightarrow RC(:NOH)NH.NHC_6H_4Cl.$$

D. **Formazylverbindungen** sind stark gefärbte, meist rothe, gut krystallisirende Substanzen, ihre Sulfosäuren Farbstoffe (vgl. Formazylbenzolsulfosäuren B. **33**, 747). Sie entstehen 1. aus Phenylhydrazonen und norm. Diazobenzol meist in alkalischer Lösung; 2. aus Phenylhydrazin und Phenylhydraziden, wobei sich das zunächst entstandene Hydrazonhydrazid, unter dem Einfluss von Phenylhydrazin, mit Verlust von zwei Wasserstoffatomen oxydirt; 3. aus den den Imidchloriden entsprechenden Phenylhydrazidchloriden mit Phenylhydrazin (B. **27**, 320; **29**, 1386).

Formazylwasserstoff $HC\langle{}^{N:NC_6H_5}_{N.NHC_6H_5}$, F. 116°, wird durch Einwirkung von Diazobenzolacetat auf Malonsäure und aus Formazylcarbonsäure beim Schmelzen, sowie aus dem Acetylformazylwasserstoff $CH(N_2C_6H_5):NN$

$(COCH_3)C_6H_5$, welcher beim Acetyliren der Formazylcarbonsäure entsteht, mit methylalkoh. Kali erhalten (J. pr. Ch. [2] **65**, 131).

Methylformazyl $CH_3C(N_2C_6H_5):NNHC_6H_5$, F. 121°, aus Acetaldehydphenylhydrazon oder Brenztraubensäurephenylhydrazon mit Diazobenzolalkali (J. pr. Ch. [2] **64**, 213; B. **36**, 87).

Formazylmethylketon $CH_3.CO.C\langle{}^{N:NC_6H_5}_{N.NHC_6H_5}$, F. 134°, entsteht aus Aceton, Acetessigsäure, Brenztraubenaldehydrazon und Benzolazoacetylaceton mit Diazobenzol (B. **25**, 3211).

Formazylcarbonsäure $CO_2H.C\langle{}^{N:NC_6H_5}_{N.NHC_6H_5}$, F. 158° u. Z., wird durch Verseifen des **Formazylcarbonsäureaethylesters**, F. 117°, erhalten, der sich bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Acetessigester, Oxalessigester oder auf Phenylhydrazonmesoxalestersäure bildet (J. pr. Ch. [2] **65**, 123).

Diformazyl ${}^{C_6H_5N:N}_{C_6H_5NH.N}\rangle C.C\langle{}^{N:NC_6H_5}_{N.NHC_6H_5}$, F. 226°, grünlich braune, diamantglänzende Blättchen, entsteht aus Lävulinsäure, aus Hydrochelidonsäure oder Acetondiessigsäure und aus Dioxyweinsäureosazon mit Diazobenzol.

Formazylacrylsäure $CO_2H.CH:CH.C\langle{}^{N:NC_6H_5}_{N:NHC_6H_5}$, F. 129° u. Zers., entsteht durch Einwirkung von Diazobenzolacetat auf Glutaconsäure (B. **40**, 4927).

Formazylazobenzol, Phenylazoformazyl $(C_6H_5N{=}N)_2C{=}N.NHC_6H_5$, F. 162°, aus Formazylcarbonsäure, Glyoxylsäurephenylhydrazon oder Acetaldehyd mit Diazobenzol in alkalischer Lösung (J. pr. Ch. [2] **64**, 199). Bei der Einwirkung von Diazobenzolalkali auf Brenztraubensäure bildet sich zunächst **Formazylglyoxalsäure** $COOH.CO.C(N_2C_6H_5):N.NHC_6H_5$, F. 166°, welche durch weitere Einwirkung des Diazobenzols in Oxalsäure und Phenylazoformazyl zerlegt wird (J. pr. Ch. [2] **64**, 204).

Nitroformazyl $NO_2.C(N_2C_6H_5):NNHC_6H_5$, F. 153°, aus Nitromethannatrium mit Diazobenzolnitrat, ist zugleich Formazyl- und Nitrazonverbindung (B. **27**, 156; vgl. B. **33**, 2043).

Heteroringbildungen bei Formazylverbindungen. Durch Einwirkung starker Mineralsäuren bilden die Formazylverbindungen unter Abspaltung von Anilin *Phentriazin*derivate: Formazylcarbonsäureester giebt α-*Phentriazin* (s. d.). Durch Oxydation geben die Formazylverbindungen Tetrazoliumverbindungen: aus Formazylwasserstoff wird n-*Diphenyltetrazoliumhydroxyd* erhalten:

$${}^{C_6H_5N{=}N}_{C_6H_5NH{-}N}\rangle C.CO_2C_2H_5 \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{N=N}_{N=CH} \qquad \alpha\text{-Phentriazin}$$

$${}^{C_6H_5N{=}N}_{C_6H_5NH{-}N}\rangle CH \xrightarrow{\ O\ } {}^{C_6H_5N(OH):N}_{C_6H_5N{-}{-}{-}N}\rangle CH \qquad \text{n-Diphenyltetrazoliumhydroxyd.}$$

16. Phenylnitrosohydrazin $C_6H_5N\langle{}^{NO}_{NH_2}$ oder $C_6H_5NHNHNO$, gelbbraune krystallinische Flocken, die leicht in Diazobenzolimid S. 139) übergehen (A. **190**, 89), entsteht aus Phenylhydrazin und salpetriger Säure; durch einen Ueberschuss von salpetriger Säure wird Phenylhydrazin zu Diazobenzolnitrat oxydirt (C. 1897 I, 381; B. **33**, 1718). Beim Erhitzen in indifferenten Lösungsmitteln zerfällt das Phenylnitrosohydrazin in Stickoxydul und Anilin (B. **41**, 2809). Durch Reduction wird es unter Rückbildung von Phenylhydrazin gespalten; ähnlich verhalten sich die Nitrosoderivate alkylirter Phenylhydrazine: **Nitroso-α,β-diaethylphenylhydrazin** $C_6H_5N(C_2H_5)N(C_2H_5)NO$ liefert Aethylanilin und Aethylhydrazin (B. **36**, 202). Dagegen werden bei

der Reduction des **Nitrosoformylphenylhydrazins** $C_6H_5N(NO)NHCHO$, F. 85° u. Z., und des **Nitrosoacetylphenylhydrazins** $C_6H_5N(NO)NHCOCH_3$, F. 63° u. Z., mit Natriumamalgam und Alkohol Derivate des hypothetischen *Phenyltriazans* $C_6H_5N(NH_2)_2$ erhalten, die in Form ihrer Benzylidenverbindungen isolirt wurden: **Benzylidenformylphenyltriazan** $C_6H_5N(N{:}CHC_6H_5)NHCHO$, F. 183° u. Z., und **Benzylidenacetylphenyltriazan** $C_6H_5N(N{:}CHC_6H_5)NHCOCH_3$, F. 163° u. Z. (B. **35**, 1900). **Nitrosophenylsemicarbazid** $C_6H_5N(NO)NHCONH_2$, F. 127° u. Z., aus Phenylsemicarbazid mit NO_2Na und Essigsäure, zersetzt sich allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erhitzen unter Bildung von Phenylazocarbamid (S. 128); beim Kochen mit Kalilauge entsteht Diazobenzolimid (B. **28**, 1925).

17a. Tetrazone, *Tetrazene,* die sich von dem hypothetischen Stickstoffwasserstoff $NH_2{-}N{=}N{-}NH_2$ ableiten, entstehen aus den asym. Alkylphenyl- oder Diphenylhydrazinen durch Oxydation mit HgO in alkoh. oder aetherischer Lösung, oder mittelst verdünnter Eisenchloridlösung:

$$2C_6H_5N(CH_3).NH_2 + 2O = C_6H_5.N(CH_3).N{:}N.N(CH_3).C_6H_5 + 2H_2O.$$

Es sind feste Körper, die beim Schmelzen oder Kochen mit verdünnten Säuren Zersetzung erleiden. **Dimethyldiphenyltetrazon** $C_6H_5.N(CH_3)N_2.N(CH_3)C_6H_5$, F. 133°. **Diaethyldiphenyltetrazon,** F. 108° (A. **252**, 281). **Tetraphenyltetrazon** $(C_6H_5)_2N.N_2.N(C_6H_5)_2$, F. 123°, aus as-Diphenylhydrazin, p-**Tetratolyltetrazon** $(CH_3C_6H_4)_2N.N_2.N(C_6H_4CH_3)_2$, feuriggelbe Nadeln, F. 134° u. Z., aus as-p-Ditolylhydrazin mit MnO_4K in Acetonlösung. Beim Erhitzen in indifferenten Lösungsmitteln zerfallen die quaternären Tetrazone in Stickstoff und Tetraarylhydrazine. In conc. Säuren lösen sie sich unter Stickstoffentwickelung mit intensiv blauer Farbe, wobei die gleichen Umwandlungsproducte, wie aus den entsprechenden Tetraarylhydrazinen (s. S. 151) erhalten werden (B. **41**, 3502).

17b. Hydrotetrazone, *Tetrazane,* die sich vom hypothetischen Stickstoffwasserstoff $NH_2.NH.NH.NH_2$ ableiten, wurden durch Oxydation von Aldehydphenylhydrazonen mit HgO oder Amylnitrit erhalten (B. **26**, R. 55; **27**, 2920), z. B. aus Benzalphenylhydrazon die Verbindung $\begin{matrix}C_6H_5.CH{:}N.NC_6H_5\\C_6H_5.CH{:}N.\dot{N}C_6H_5\end{matrix}$ **Dibenzaldiphenyldihydrotetrazon,** F. 190°; unter dem Einfluss anderer Oxydationsmittel, z. B. des Luftsauerstoffs in alkalischer Lösung werden die Aldehydrazone zu Osazonen von Diketonen, z. B. das Benzaldehydrazon zu Benzilosazon oxydirt (A. **305**, 165). Ueber eine dritte Art der Oxydation zu sog. *Dehydrobenzalphenylhydrazon* $\begin{matrix}C_6H_5C.N{:}NHC_6H_5\\C_6H_5\dot{N}.N{:}CHC_6H_5\end{matrix}$, F. 207°, s. C. 1897 II, 899; B. **34**, 528 u. a. O.

18. Buzylen- oder Diazohydrazoverbindungen. In dem **Hippurylphenylbuzylen** $C_6H_5N{=}N{-}NH{-}NHCO.CH_2NHCOC_6H_5$, F. 84°, liegt ein Hippursäure-Abkömmling des noch unbekannten Stickstoffwasserstoffs: *Buzylen* $NH{=}N{-}NH{-}NH_2$ vor (B. **26**, 1268). Es entsteht aus Hippurylhydrazin und Diazobenzolsulfat. — Von demselben Stickstoffwasserstoff leitet sich das **Diazobenzolphenylhydrazid** $C_6H_5N{:}N.N(C_6H_5).NH_2$, F. 71° u. Z., ab, welches 1. aus Diazobenzol und Phenylhydrazin, 2. aus Phenylhydrazin durch Oxydation mit Jodlösung (J. pr. Ch. [2] **66**, 336) erhalten worden ist. Nach der ersteren Methode sind auch eine Reihe kernsubstituirter Derivate dargestellt worden. Aehnlich wie die asym. Hydrazine zu den Tetrazonen (s. o.), so werden diese Diazophenylhydrazide durch Oxydation mit MnO_4K in Körper übergeführt, die eine Kette von 8 N-Atomen enthalten.

19. Die **Oktazone:** **Bisdiazobenzoldiphenyltetrazon,** *Tetraphenyloktazon* $C_6H_5N{:}N.N(C_6H_5)N{:}N.N(C_6H_5)N{:}NC_6H_5$, F. 51°; **Bisbromdiazobenzoldiphenyltetrazon,** F. 60°. Diese Substanzen sind sehr leicht zersetzlich und explosiv (B. **33**, 2741).

4. Aromatische Phosphor-, Arsen-, Antimon-, Wismut-, Bor-, Silicium- und Zinnverbindungen (vgl. Bd. I).

An die aromatischen Stickstoffverbindungen reihen sich die Phenylverbindungen des Phosphors, Arsens, Antimons, Wismuts, Bors, Siliciums und Zinns. Zur Gewinnung derartiger Körper dienen in erster Linie die Chloride der genannten Elemente, die sich 1. mit Benzol in der Glühhitze unter Abspaltung von Salzsäure, 2. mit Benzol und Aluminiumchlorid, 3. mit Quecksilberdiphenyl, 4. mit Phenylmagnesiumbromid (B. **37**, 4620), 5. mit Natrium und Chlorbenzol oder Brombenzol umsetzen. Sie entstehen 6. aus Legirungen der Elemente mit Alkalimetallen und Halogenbenzolen.

Eine besondere Bedeutung beanspruchen in Folge ihrer Trypanosomen tötenden Wirkung eine Reihe aromatischer Arsenverbindungen, die sich in Folge ihrer relativ geringen Giftigkeit als Heilmittel bei Protozoënkrankheiten hervorragend bewährten. Dabei zeigte sich, dass den dreiwerthiges Arsen enthaltenden Verbindungen eine weit grössere Wirksamkeit zukommt, als den, der Kakodylsäure (Bd. I) entsprechenden, fünfwerthiges Arsen enthaltenden aromatischen Verbindungen (B. **42**, 17). Das Mononatriumsalz der p-Amidophenylarsinsäure (S. 169) findet unter dem Namen *Atoxyl* zur Bekämpfung der Schlafkrankheit, das Diamidodioxyarsenobenzol (S. 169) in Form seines Dichlorhydrats unter dem Namen *Salvarsan* (P. Ehrlich-Hata 606) in der Therapie der Syphilis Verwendung.

Phenylphosphorverbindungen. 1876 gelang es Michaelis durch Darstellung des Phosphenylchlorides, des Ausgangsmaterials zur Gewinnung der Phosphenylverbindungen, die experimentellen Schwierigkeiten zu überwinden, die sich der Vereinigung des Phenylrestes mit Phosphor entgegenstellten (A. **181**, 265; **293**, 193, 325; **294**, 1). Einige Phosphenylverbindungen entsprechen in der Zusammensetzung bekannten aromatischen stickstoffhaltigen Substanzen, woran die Namen der betreffenden Phosphenylverbindungen erinnern:

Anilin	$C_6H_5NH_2$	$C_6H_5PH_2$	Phenylphosphin
Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$	$C_6H_5PO_2$	Phosphinobenzol
Azobenzol	$C_6H_5N{:}NC_6H_5$	$C_6H_5.P{:}PC_6H_5$	Phosphobenzol.

Phenylphosphin, *Phosphanilin* $C_6H_5PH_2$, Kp. 160°, entsteht aus Phosphenylchlorid durch Behandeln mit Jodwasserstoff und dann mit Alkohol. Es ist eine widerlich riechende Flüssigkeit. An der Luft oxydirt sich Phenylphosphin zu **Phosphenyloxyd** $C_6H_5PH_2O$, eine in Wasser lösliche krystallinische Masse. Mit HJ vereinigt sich Phenylphosphin zu **Phenylphosphoniumjodid** $C_6H_5PH_3J$, aus welchem durch Wasser wieder Phenylphosphin abgeschieden wird.

Phosphenylchlorid $C_6H_5PCl_2$, Kp. 225°, D_{20} 1,319, bildet eine stark lichtbrechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Es entsteht 1. beim Durchleiten von C_6H_6 und PCl_3 durch rothglühende Röhren (A. **181**, 280); beim Erhitzen 2. von Quecksilberdiphenyl mit PCl_3, 3. von Benzol mit PCl_3 und Aluminiumchlorid. Mit Hilfe der letzteren Reaction wurde der Chlorphosphinrest auch in *Dimethylanilin* (B. **21**, 1497) und in *Phenolalkylaether* eingeführt (B. **27**, 2559). Das Phosphenylchlorid verbindet sich mit Chlor, Sauerstoff und Schwefel zu **Phosphenyltetrachlorid** $C_6H_5PCl_4$, F. 73°,

Phosphenyloxychlorid $C_6H_5PCl_2O$, Kp. 258° und **Phosphenylsulfochlorid** Kp.$_{130}$ 205°. Das Phosphenylchlorid geht mit Wasser in **phosphenylige Säure** $C_6H_5PHO.OH$, F. 70°, das Phosphenyltetrachlorid in **Phosphenylsäure** $C_6H_5PO(OH)_2$, F. 150°, über. **p-Tolylphosphorchlorür** $CH_3[4]C_6H_4[1]PCl_2$, giebt ein Tetrachlorid, das mit Anilin **Tolyltrianilidophosphoniumchlorid** $(CH_3)[4]C_6H_4P[1](NHC_6H_5)_3Cl$, F. 245°, liefert; aus letzterem wird mit Natronlauge das Hydroxyd $CH_3C_6H_4P(NHC_6H_5)_3OH$, F. 240°, gewonnen (B. **28**, 2214).

Phosphinobenzol, *Phosphenylsreanhydrid* $C_6H_5PO_2$, F. 100°, aus Phosphenyloxychlorid und phosphenyliger Säure (B. **25**, 1747). **Phosphobenzol** $C_6H_5P:PC_6H_5$, F. 150°, aus Phosphenylchlorid und Phenylphosphin (B. **16**, 812).

Diphenylphosphinchlorid $(C_6H_5)_2PCl$, Kp. 320°, aus Phosphenylchlorid allein bei 280°, mit Quecksilberdiphenyl bei 220° (B. **21**, 1505). Es liefert mit Phenol: **Phenoxyldiphenylphosphin** $(C_6H_5)_2POC_6H_5$, Kp.$_{62}$ 265—270° (B. **18**, 2118), mit verd. Natronlauge: **Diphenylphosphin** $(C_6H_5)_2PH$, Kp. 280° und **Diphenylphosphinsäure** $(C_6H_5)_2POOH$, F. 190° (B. **15**, 801).

Triphenylphosphin $(C_6H_5)_3P$, F. 75°, Kp. gegen 360°, entsteht aus Brombenzol und Phosphenylchlorid oder Phosphortrichlorid mit Natrium (B. **18**, R. 562), sowie durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Phosphortrichlorid (B. **37**, 4621). Es vereinigt sich mit Halogenalkylen zu quaternären Phosphoniumsalzen; mit α-Halogenketonen z. B. Chloraceton CH_3COCH_2Cl entstehen Verbindungen, die leicht in sog. *Phosphorketobetaïne* z. B. $(C_6H_5)_3P\langle{}^{CH_2}_{O-}\rangle C\langle{}^{OH}_{CH_3}$, übergehen (B. **32**, 1566). Es verbindet sich ferner mit Brom zu **Triphenylphosphinbromid** $(C_6H_5)_3PBr_2$, das mit Natronlauge gekocht in **Triphenylphosphindihydroxyd** $(C_6H_5)_3P(OH)_2$ verwandelt wird; letzteres geht bei 100° in das **Triphenylphosphinoxyd** $(C_6H_5)_3PO$, F. 156°, Kp. über 360°, über. Dasselbe erhält man auch aus C_6H_5MgBr und $POCl_3$ (C. 1904 II, 1638).

Das Triphenylphosphinoxyd $(C_6H_5)_3PO$ ist isomer mit Phenoxyldiphenylphosphin $(C_6H_5)_2POC_6H_5$ (s. o.), beide Verbindungen liefern bei der Dampfdichtebestimmung unter vermindertem Druck (Bd. I) auf die einfachen Molecularformeln stimmende Werthe. In dem Triphenylphosphinoxyd ist daher der Phosphor fünfwerthig, in dem Phenoxyldiphenylphosphin dreiwerthig (Michaelis und La Coste, B. **18**, 2118).

Phenylarsenverbindungen. Durch ähnliche Reactionen, wie sie zur Gewinnung der Phenylsubstitutionsproducte des Phosphorchlorürs angewendet werden, hat man: **Phenylarsenchlorür** $C_6H_5AsCl_2$, **Diphenylarsenchlorür** $(C_6H_5)_2AsCl$, **Triphenylarsin** $(C_6H_5)_3As$, **Phenylarsinsäure** $C_6H_5AsO(OH)_2$, **Diphenylarsinsäure** $(C_6H_5)_2AsOOH$, **Arsenobenzol** $C_6H_5As:AsC_6H_5$ dargestellt (A. **201**, 191; **207**, 195; **270**, 139; **321**, 141; B. **19**, 1031; **25**, 1521; **27**, 263).

p-**Amidophenylarsinsäure**, *Arsanilsäure*, $NH_2C_6H_4AsO(OH)_2$, weisse, glänzende Nadeln, F. über 200°, entsteht neben der p$_2$-**Diamidodiphenylarsinsäure** $(NH_2C_6H_4)_2AsOOH$, F. 232°, durch Erhitzen von arsensaurem Anilin auf 190—200° (B. **41**, 2367). Durch Reduction mit HJ und SO_2 geht die Amidophenylarsinsäure in p-**Amidophenylarsinoxyd** $NH_2C_6H_4AsO,2H_2O$, durch Zinn und Salzsäure in das gelb gefärbte p$_2$-**Diamidoarsenobenzol** $NH_2C_6H_4As:AsC_6H_4NH_2$, F. 140°, über (C. 1909 I, 963).

Aus der Arsanilsäure entsteht über die Diazoverbindung die p-**Oxyphenylarsinsäure** $HOC_6H_4As(OH)_2$, F. 174°, die auch direct durch Erhitzen von Phenol mit Arsensäure erhalten werden kann (C. 1909 I, 807). Aus dieser wird durch Nitriren und Reduction über die m-Amido-p-oxyphenylarsinsäure $HO(NH_2)C_6H_3AsO(OH)_2$ das m,m-**Diamido**-p,p-**dioxyarsenobenzol**

$HO(NH_2)C_6H_3As:AsC_6H_3(NH_2)OH$ gewonnen, dessen Dichlorhydrat das oben erwähnte *Salvarsan* darstellt. Homologe Amidophenylarsinsäuren und deren Umwandlungsproducte s. B. **41**, 3859.

Triphenylstibin $(C_6H_5)_3Sb$, F. 48°, entsteht aus C_6H_5MgBr und $SbCl_3$ (B. **37**, 4621), sowie durch Eintragen von Natrium in eine Lösung von Chlorbenzol und Antimonchlorür in Benzol (A. **233**, 43); es liefert beim Erhitzen mit Antimonchlorür in Xylol: **Phenylstibinchlorür**, F. 58°, Kp. 290°, von welchem aus das **Oxyd**, **Sulfid**, **Tetrachlorid** und die **Phenylstibinsäure** $C_6H_5SbO(OH)_2$ bereitet wurden (B. **31**, 2910). **Triphenylstibinsulfid** $(C_6H_5)_3SbS$, F. 120°, aus Triphenylstibinbromid mit alkoholischem $(NH_4)_2S$ (B. **41**, 2762).

Wismuttriphenyl $(C_6H_5)_3Bi$, F. 78°, aus Wismutnatrium und Brombenzol (A. **251**, 324; B. **37**, 4622). **Diphenylwismutjodid** $(C_6H_5)_2BiJ$, F. 133° (B. **30**, 2843).

Phenylborverbindungen. Durch Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Borchlorid entsteht **Phenylborchlorid** $C_6H_5BCl_2$, F. 0°, Kp. 175°, und **Diphenylborchlorid** $(C_6H_5)_2BCl$, Kp. 271°; **Phenylborbromid** $C_6H_5BBr_2$, F. 33°, $Kp._{20}$ 100°, **Diphenylborbromid** $(C_6H_5)_2BBr$, F. 25° (B. **27**, 244; A. **315**, 29).

Phenylsiliciumverbindungen. **Phenylsiliciumchlorid** $C_6H_5SiCl_3$, Kp. 197°, entsteht aus Siliciumtetrachlorid mit Quecksilberdiphenyl (Ladenburg, A. **173**, 151), oder Phenylmagnesiumbromid. Mit Wasser liefert es die **Silicobenzoesäure** C_6H_5SiOOH, F. 92°, mit Alkohol den **Orthosilicobenzoesäureester** $C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$, Kp. 137°, den man auch aus Orthokieselsäureester mit C_6H_5MgBr erhalten kann (B. **41**, 2946). **Siliciumphenyltriaethyl** $C_6H_5Si(C_2H_5)_3$, flüssig, Kp. 230°, entsteht durch Einwirkung von Zinkaethyl auf Phenylsiliciumchlorid. **Siliciumtriphenylmethyl** $(C_6H_5)_3SiCH_3$, F. 67°, und **Siliciumtriphenylaethyl** $(C_6H_5)_3SiC_2H_5$, F. 76°, werden aus dem **Triphenylsiliciumchlorid** $(C_6H_5)_3SiCl$, F. 111°, mit Methyl- resp. Aethylmagnesiumjodid erhalten (C. 1908 I, 1266). Gemischte Alkylsiliciumverbindungen mit vier verschiedenen Radicalen wie das **Phenylmethylaethylpropylsilicium** $C_6H_5SiCH_3(C_2H_5)(C_3H_7)$, flüssig, Kp. 231°, entstehen durch aufeinanderfolgende Behandlung von Siliciumchlorid mit Phenyl-, Methyl-, Aethyl- und Propylmagnesiumbromid (C. 1907 I, 1192). Ueber optisch active Siliciumverbindungen s. C. 1908 I, 1688; 1909 I, 360; 1910 I, 2083.

Triphenylsilican $(C_6H_5)_3SiH$, F. 203° (B. **40**, 2278). **Siliciumtetraphenyl** $(C_6H_5)_4Si$, F. 228°, Kp. über 300°, wird durch Einwirkung von Natrium auf eine aetherische Lösung von Siliciumchlorid und Chlorbenzol erhalten (B. **19**, 1012). Liefert beim Erhitzen mit Brom das **Triphenylsiliciumbromid** $(C_6H_5)_3SiBr$, F. 120°, das durch Kochen mit Pottaschelösung in **Triphenylsilicol** $(C_6H_5)_3SiOH$, F. 155°, übergeht, (C. 1899 II, 257; 1901 I, 999; B. **40**, 2275). **Diphenylsilicol** $(C_6H_5)_2Si(OH)_2$, F. 139°, geht beim Schmelzen in das trimoleculare **Diphenylsilicon** $[(C_6H_5)_2SiO]_3$, F. 110°, über (C. 1904 I, 1257).

Phenylzinnverbindungen. Behandelt man Zinnchlorid mit Quecksilberdiphenyl, so entsteht **Zinndiphenylchlorid** $(C_6H_5)_2SnCl_2$, F. 42° (A. **194**, 145; **282**, 328).

Zinntetraphenyl $(C_6H_5)_4Sn$, F. 226°, Kp. über 420°, aus Zinnnatrium und Brombenzol (B. **22**, 2917), sowie durch Einwirkung von Zinntetrachlorid auf Phenylmagnesiumbromid (B. **37**, 321).

5. Phenylmetallverbindungen.

Man hat die Phenylgruppe mit Magnesium, Quecksilber und Blei vereinigt.

Magnesiumdiphenyl $(C_6H_5)_2Mg$, ein leichtes, weisslich gelbes Pulver, leicht löslich in einer Mischung von Benzol und Aether. Es entsteht beim

Erhitzen von Quecksilberdiphenyl mit Magnesiumpulver und etwas Essigester auf 180—185° (A. **282**, 320); es entzündet sich an der Luft, Wasser zersetzt es heftig unter Bildung von $Mg(OH)_2$ und Benzol.

Arylmagnesiumhaloïde: Phenylmagnesiumbromid C_6H_5MgBr und **Phenylmagnesiumjodid** C_6H_5MgJ, sowie homologe Arylmagnesiumhaloïde entstehen analog den Alkylmagnesiumhaloïden durch Einwirkung von Magnesium auf die aetherischen Lösungen der Brom- und Jodbenzole. Sie sind zu synthetischen Reactionen ebenso geeignet wie die Alkylmagnesiumhaloïde: 1. Mit CO_2 vereinigen sie sich zu Salzen von aromatischen Carbonsäuren z. B. C_6H_5COOH. 2. Mit COS entstehen Thiolcarbonsäuren, C_6H_5COSH neben Triphenylcarbinolen $(C_6H_5)_3COH$. 3. Mit CS_2 entstehen Carbithiosäuren z. B. C_6H_5CSSH. 4. Triphenylcarbinol bildet sich aus C_6H_5MgBr mit Phosgen und mit Benzoësäureester. 5. Mit Senfölen (S. 107) entstehen Thioanilide $CH_3CSNHC_6H_5$. 6. Mit Isonitrilen alkylirte Aldehydimine $C_6H_5CH{=}NCH_3$. 7. Mit Diazobenzolimid $C_6H_5N_3$ (S. 139) Diazoamidobenzol $C_6H_5N_2NHC_6H_5$. 8. Durch Einwirkung von Nitroxylchlorid auf Phenylmagnesiumbromid entsteht Nitrosobenzol. 9. Mit Schwefel und Selen bilden sich Thiophenole und Selenophenole C_6H_5SH und C_6H_5SeH. 10. Mit Jod entsteht Jodbenzol und MgBrJ, u. a. m. (C. 1901 I, 1357; 1903 I, 568, 1403; 1909 II, 1349; B. **35**, 2692; **36**, 587, 910, 1007, 1588, 2116; **37**, 875; **39**, 3219)[1]).

Quecksilberdiphenyl $(C_6H_5)_2Hg$, F. 120°, entsteht durch Behandeln einer Lösung von Brombenzol in Benzol mit flüssigem Natriumamalgam (Otto und Dreher, A. **154**, 93); Zusatz von Essigaether erleichtert die Reaction. Man erhält es ferner durch Einwirkung von $HgCl_2$ oder HgCl auf Phenylmagnesiumbromid (B. **37**, 1127). Es krystallisirt in farblosen, rhombischen Prismen und ist sublimirbar. Am Licht färbt es sich gelb. Es löst sich leicht in Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Aether und Alkohol, in Wasser ist es unlöslich. Beim Destilliren zersetzt es sich grösstentheils in Diphenyl, Benzol und Quecksilber. Durch Einwirkung von Natrium auf das Quecksilberdiphenyl in Benzollösung entsteht Naamalgam und **Natriumphenyl** C_6H_5Na, ein sehr reactionsfähiger Körper (C. 1903 II, 195). Durch Säuren wird das Quecksilberdiphenyl unter Bildung von Benzol und Quecksilbersalzen zersetzt. Durch Einwirkung der Halogene entstehen Haloïdverbindungen, wie **Quecksilberphenylchlorid** C_6H_5HgCl, F. 250°, **Quecksilberphenylbromid** C_6H_5HgBr, F. 275°, **Quecksilberphenyljodid** C_6H_5HgJ, F. 265°. **Quecksilberphenyloxydhydrat** C_6H_5HgOH, entsteht aus dem Chlorid mit Silberoxyd und Alkohol (J. pr. Ch. [2] **1**, 186).

Quecksilberphenylacetat $C_6H_5Hg.O.COCH_3$, entsteht auch direkt beim Erhitzen von Benzol mit Hg-acetat auf 110—120°. In ähnlicher Weise lässt sich auch bei anderen aromatischen Verbindungen, wie Nitrobenzolen, Anilinen, Phenolen, Benzoësäure u. a. m., das Quecksilberatom relativ leicht an Stelle von Kern-Wasserstoffatomen einführen, so dass wie von einer Chlorirung, Nitrirung und Sulfirung auch von einer »Mercurirung« aromatischer Substanzen als einer allgemeinen Reaktion gesprochen werden kann. Das Quecksilber ist in diesen Verbindungen relativ fest an den Kern gebunden. Bei energischerer Einwirkung werden mehrere H-Atome ersetzt und man erhält Verbindungen wie: $C_6H_4(Hg.OCOCH_3)_2$, $C_6H_3(HgO.COCH_3)_3$, $C_6H_2(HgO.COCH_3)_4$ (B. **35**, 2032, 2853; C. 1899 I, 734; 1900 I, 1097).

Quecksilberdialphyle s. A. **173**, 162; B. **14**, 2112; **17**, 2374; **20**, 1719; **22**, 1220 u. a. m.

---

[1]) Julius Schmidt, Die organischen Magnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen. I. u. II. Stuttgart 1905 u. 1908.

Bleitetraphenyl $(C_6H_5)_4Pb$, F. 224°, aus Brombenzol, Bleinatrium und Essigester (B. **20**, 3331), oder aus Bleichlorid und Phenylmagnesiumbromid (B. **37**, 1126).

6. Sulfosäuren.

Die leichte Bildung von Sulfosäuren zeichnet die aromatischen Kohlenwasserstoffe vor den aliphatischen Verbindungen in ähnlichem Maasse aus, wie die leichte Bildung von Nitroverbindungen. Man nennt das Einführen von Sulfogruppen an Stelle aromatischer Wasserstoffatome das „*Sulfuriren*" oder „*Sulfiren*" einer Verbindung.

Bildungsweisen. 1. Die Sulfosäuren der Benzolkohlenwasserstoffe, wie auch anderer Benzolderivate, entstehen sehr leicht beim Mengen oder Erwärmen derselben mit conc. oder rauchender Schwefelsäure. Es gelingt auf diese Weise drei Sulfogruppen mit einem Benzolkern zu verbinden.

$$C_6H_6 + HO.SO_3H = C_6H_5SO_3H + H_2O.$$

2. Durch Einwirkung von überschüssiger Chlorsulfonsäure $Cl.SO_2OH$, entstehen unter guter Kühlung hauptsächlich Sulfosäurechloride (B. **12**, 1848, **22**, R. 739, **28**, 2172, **42**, 2057). Als Nebenproducte entstehen Sulfone (S. 180).

3. Aus Diazoamidoverbindungen durch Kochen mit schwefliger Säure (S. 138).

4. Durch Oxydation von Thiophenolen (S. 205), eine Reaction, die beweist, dass das Schwefelatom der Sulfogruppe mit dem aromatischen Kern verbunden ist (Mercaptane Bd. I).

5. Durch Oxydation von Sulfinsäuren (S. 178).

Eigenschaften und Umwandlungen. Viele aromatische Sulfosäuren sind in Wasser sehr leicht löslich und krystallisiren schwierig. Man kann sie dann in Form ihrer Natriumsalze aus wässeriger Lösung mit Kochsalz ausscheiden: *Aussalzen* (B. **28**, 91). Im Kathodenlicht-Vacuum sind manche Sulfosäuren unzersetzt destillirbar (B. **33**, 3207). Die Leichtlöslichkeit der Sulfosäuren im Verein mit der Leichtigkeit ihrer Bildung findet eine technisch wichtige Verwendung zur Umwandlung in Wasser unlöslicher aromatischer Farbstoffe in ihre in Wasser löslichen Sulfosäuren.

1. Aus den Alkalisalzen erhält man mit $POCl_3$ und PCl_5, aus den Säuren mit PCl_5 die Chloride, aus diesen die Amide, Ester u. s. w., wie bei den Alkylsulfosäuren (Bd. I). Die Ester der Sulfosäuren setzen sich mit Alkohol bei 140—150° unter Aetherbildung um (Bd. I). Auch beim Erhitzen mit Phenolen und mit Aminen übertragen die Benzolsulfonsäureester ihre Alkylgruppen auf die ersteren, sie sind daher allgemein als Alkylirungsmittel verwendbar (A. **327**, 120). Die gut krystallisirenden, beständigen Sulfosäureamide werden häufig bereitet, um Sulfosäuren zu kennzeichnen.

2. Die freien Säuren bilden bei der trockenen Destillation Kohlenwasserstoffe, neben Sulfonen.

Leichter und glatter findet die Spaltung statt beim Erhitzen mit conc. HCl-Säure auf 150—180°; oder man destillirt das Ammoniumsalz der Sulfosäure oder ein Gemenge des Bleisalzes mit Chlorammonium (B. **16**, 1468). Am einfachsten wird die Spaltung durch Leiten von überhitztem Wasser-

dampf in die trockene Sulfosäure oder deren Lösung in concentrirter Schwefelsäure (S. 55) bewirkt (B. **19**, 92).

3. In den Sulfochloriden kann man durch PCl_5 die SO_2Cl-Gruppe durch Chlor ersetzen. Auch durch freies Chlor und Brom ist bei einigen Sulfosäuren die Sulfogruppe durch Cl oder Br verdrängt worden (B. **16**, 617).

4. Bei der Behandlung mancher Sulfosäuren mit conc. Salpetersäure ist die Sulfogruppe durch die Nitrogruppe ersetzt worden.

5. Die Sulfosäuren der Alkylbenzole, öfter in Form ihrer Sulfamide angewendet, liefern bei der Oxydation Sulfocarbonsäuren. Technisch wichtig ist die Oxydation von o-Toluolsulfamid zu dem *Sulfinid* der o-*Sulfobenzoësäure* (s. d.), genannt Saccharin.

6. Die Chloride der aromatischen Sulfosäuren gehen bei Reduction in Thiophenole über (vgl. C. 1900 I, 252; 1907 II, 397):

$$C_6H_5SO_2Cl + 6H = C_6H_5SH + 2H_2O + HCl.$$

Wie die Oxydation der Thiophenole zu Sulfosäuren beweist auch diese Reaction, dass in den Sulfosäuren der Schwefel mit dem Benzolkern unmittelbar verbunden ist.

7. Durch Kochen mit wässerigen Alkalien werden die Sulfosäuren nicht zersetzt. Beim Schmelzen mit Alkalien bilden sie Phenole, eine Reaction, die zur technischen Gewinnung des Resorcins (s. d.) und anderer Phenole dient:

$$C_6H_5.SO_3K + KOH = C_6H_5.OH + SO_3K_2.$$

8. Bei der Destillation mit Cyankalium (oder trockenem gelbem Blutlaugensalz) entstehen Nitrile:

$$C_6H_5.SO_3K + CNK = C_6H_5.CN + SO_3K_2,$$

die sich zu den Carbonsäuren verseifen lassen.

9. Durch Verschmelzen mit Natriumformiat erhält man aus den sulfonsauren Alkalisalzen ebenfalls carbonsaure Salze.

10. Durch Verschmelzen der Sulfosäuren mit Natriumamid entstehen Aniline (B. **19**, 903; **39**, 3014):

$$C_6H_5SO_3Na + NaNH_2 = C_6H_5NH_2 + SO_3Na_2.$$

Monosulfosäuren: **Benzolsulfosäure,** [*Benzensulfosäure*] $C_6H_5SO_3H$, F. 66°, Kp.$_0$ 135—137°, krystallisirt aus Wasser, in dem sie sich ungemein leicht löst, in wasserhaltigen Tafeln. **Baryumsalz** $[C_6H_5SO_3]_2Ba + H_2O$ bildet perlmutterglänzende Blättchen und ist in Alkohol schwer löslich. **Chlorid** $C_6H_5SO_2Cl$, F. 14,5°, Kp.$_{10}$ 120°, D_{23} 1,378 (B. **25**, 2257; C. 1900 I, 252). Beim Kochen mit Wasser wird es allmählich in die Säure übergeführt. **Methylester,** Kp.$_{20}$ 154° (C. 1903 I, 396). **Aethylester,** Kp.$_{15}$ 156°, aus dem Chlorid mit Aethylalkohol, zersetzt sich mit Aethylalkohol auf 150° erhitzt in Benzolsulfosäure und Aethylaether (Bd. I). **Benzolsulfamid** $C_6H_5SO_2NH_2$, F. 150°. **Benzolsulfonanilid** $C_6H_5SO_2NHC_6H_5$, F. 110°. Die Benzolsulfamide primärer Basen sind meist in Alkali löslich; das Verhalten gegen Benzolsulfochlorid kann daher zur Feststellung, ob eine Aminbase primär oder secundär ist, benutzt werden (vgl. B. **33**, 477; **38**, 906). Durch conc. SO_4H_2 werden die Benzolsulfonamide in ihre Componenten gespalten (A. **367**, 157). **Dibenzolsulfimid** $(C_6H_5SO_2)_2NH$ aus Benzolsulfamidnatrium mit Benzolsulfochlorid (C. 1901 II, 1185). **Benzolsulfodichloramid** $C_6H_5SO_2NCl_2$, F. 76°, entsteht durch Einwirkung von Natriumhypochlorit auf Benzolsulfamid. Durch HCl und HJ wird unter Abspaltung von Chlor und Jod das

Benzolsulfamid regenerirt. Mit Alkalien bilden sich in der Kälte Salze des Benzolsulfomonochloramids, in denen das Alkali wahrscheinlich an Sauerstoff gebunden ist: $C_6H_5SO(OK):NCl$ (C. 1905 I, 1010). **Benzolsulfonitramid** $C_6H_5SO_2NHNO_2$, aus Benzolsulfamid mit Salpeter-Schwefelsäure, zersetzt sich bei 100° in Benzolsulfosäure und Stickoxydul. Sein **Kaliumsalz** $C_6H_5SO_2NK.NO_2$, F. 275°, geht mit Eisessig und Zinkstaub reducirt in **Benzolsulfonhydrazid** $C_6H_5SO_2NHNH_2$, F. 105° u. Z., über, das auch aus Benzolsulfochlorid mit Hydrazinhydrat entsteht. **Benzolsulfonphenylhydrazid**, *Phenylbenzolsulfazid* vgl. S. 157. **Dibenzolsulfonhydrazin** $(C_6H_5SO_2.NH)_2$, F. 228°, **Benzolsulfonazid** $C_6H_5SO_2.N_3$, Oel, wird im Gegensatz zu den Carbonsäureaziden beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol nicht angegriffen (J. pr. Ch. [2] **58**, 160). Mit salpetriger Säure liefert das Sulfamid **Dibenzolsulfonhydroxylamin** $(C_6H_5SO_2)_2NOH$, das auch aus Benzolsulfinsäure mit Natriumnitrit gewonnen wird, mit Diazobenzolchlorid entsteht **Benzolsulfodiazobenzolamid** $C_6H_5SO_2NH{-}N{=}N.C_6H_5$, F. 101° (B. **27**, 598). **Benzsulfhydroxamsäure** $C_6H_5SO_2.NHOH$, F. 126°, aus Benzolsulfochlorid und Hydroxylamin, wird durch Alkali in Benzolsulfinsäure und untersalpetrige Säure gespalten (B. **29**, 1559, 2324):

$$2C_6H_5SO_2NHOH + 4KOH = 2C_6H_5SO_2K + (NOK)_2 + 4H_2O.$$

Mit Aldehyden setzt sich die Benzsulfhydroxamsäure zu Benzolsulfinsäure und Carbonhydroxamsäuren um (C. 1901 II, 99).

Benzolsulfonisocyanat $C_6H_5SO_2NCO$, Kp.$_9$ 130°, aus Benzolsulfochlorid und Silbercyanat. Schwach riechendes Oel, zeigt alle Eigenschaften und Umwandlungen der Isocyanate (B. **37**, 690).

Toluolsulfosäuren. Beim Sulfuriren von Toluol entstehen hauptsächlich o- und p-Säure. Die o-Toluolsulfosäure kann man durch Sulfuriren von p-Nitrotoluol und Eliminirung der Nitrogruppe über die p-Tolylhydrazin-o-sulfosäure frei von p-Säure erhalten (C. 1905 II, 231). Die m-Sulfosäure wird aus p-Toluidin-m-sulfosäure gewonnen. o-**Toluolsulfochlorid,** flüssig, entsteht auch aus o-Toluolsulfinsäure mit Chlor (C. 1901 II, 961; B. **38**, 730). o-**Toluolsulfamid,** F. 155°. m-**Toluolsulfosäure** $CH_3[1]C_6H_4[3]SO_3H + H_2O$. Chlorid, flüssig. Amid, F. 107°. p-**Toluolsulfosäure** $CH_3[1]C_6H_4[4]SO_3H + 4H_2O$, F. 35° (wasserfrei), Kp.$_0$ 147° (B. **33**, 3209), Chlorid, F. 69°, Kp.$_{15}$ 145°, Bromid, F. 96°, Jodid, F. 84°, Amid, F. 137°, Methylester, F. 28°, Aethylester, F. 33° (A. **327**, 121). **Ditoluolsulfhydroxamsäure** $(C_7H_7.SO_2)_2NOH$, F. 148° u. Z., aus Toluolsulfinsäure mit Natriumnitrit, giebt mit einem weiteren Molecül Sulfinsäure: **Tritoluolsulfonamid** $(C_7H_7SO_2)_3N$, F. 190° (J. pr. Ch. [2] **54**, 95; C. 1901 I, 455). Weitere Derivate der p-Toluolsulfonsäure s. B. **34**, 2996.

Xylolsulfosäuren. 1,2-**Xylol-4-sulfosäure,** Chlorid, F. 51°, Amid, F. 144°. 1,3-**Xylol-4-sulfosäure,** Chlorid, F. 34°, Amid, F. 137°. 1,3-**Xylol-2-sulfosäure,** Amid, F. 95°. 1,4-**Xylol-3-sulfosäure,** F. 48°, Kp.$_0$ 149°, Chlorid, F. 25°, Amid, F. 247°, entstehen aus den Xylolen beim Sulfuriren.

[1,2,4]-**Pseudocumol-5-sulfosäure** $(CH_3)_3C_6H_2SO_3H + 2H_2O$, F. 111°, Chlorid, F. 61°, Amid, F. 181°. **Mesitylensulfosäure** $C_9H_{11}SO_3H + 2H_2O$, F. 77°, Chlorid, F. 57°, Amid, F. 141°.

Polysulfosäuren: **Benzoldisulfosäuren** $C_6H_4(SO_3H)_2$. Beim Erhitzen von Benzol mit rauchender Schwefelsäure auf 200° entsteht hauptsächlich Meta- und daneben Parabenzoldisulfosäure. Durch längeres Erhitzen geht die Metasäure in die Parasäure über (B. **9**, 550). Die Metadisulfosäure entsteht auch aus Disulfanilsäure (S. 176) mittelst der Diazoverbindung.

Die Orthobenzoldisulfosäure ist aus Metaamidobenzolsulfosäure durch weitere Sulfurirung und Ersetzung der NH_2-Gruppe durch Wasserstoff erhalten worden:

	Ortho	Meta	Para
$C_6H_4(SO_2Cl)_2$	F. 105°	F. 63°	F. 132°
$C_6H_4(SO_2.NH_2)_2$	» 233°	» 228°	» 288°.

Durch Destillation mit Cyankalium oder Blutlaugensalz bilden die Disulfosäuren die entsprechenden *Dicyanide* $C_6H_4(CN)_2$, die Nitrile der drei Phtalsäuren. Mit Kalihydrat geschmolzen bildet sowohl die Meta- als auch die Parasäure *Resorcin* oder Metadioxybenzol (S. 208); bei niedrigerer Temperatur entsteht aus beiden zuerst Metaphenolsulfosäure $C_6H_4(OH)(SO_3H)$.

[1,3,6]-**Benzoltrisulfosäure** $C_6H_3(SO_3H)_3.3H_2O$, entsteht leicht durch Erhitzen von m-benzoldisulfosaurem Kalium mit gew. Schwefelsäure (B. **21**, R. 49). Ihr Chlorid schmilzt bei 184°, ihr Amid bei 306°. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht aus der Säure *Phloroglucin* $C_6H_3(OH)_3$ oder 1,3,5-Trioxybenzol (s. d.); beim Erhitzen mit Cyankalium entsteht das Trinitril, das durch Verseifen *Trimesinsäure* $C_6H_3(CO_2H)_3$ bildet.

Toluoldisulfosäuren. Alle sechs möglichen Isomeren sind bekannt (B. **20**, 350: **29**, R. 868). **Xyloldisulfosäuren** (B. **25**, R. 709).

Benzolselenosäure $C_6H_5SeO_2OH$, hygroskopische Nadeln, F. 142°, entsteht durch Erhitzen von Benzol mit Selensäure auf 100—110°, sowie durch Oxydation von Phenyldiselenid (S. 208) mit Chlorwasser. Verpufft beim Erhitzen auf 180° unter Abgabe von Sauerstoff und Bildung von Phenylselenid und Phenyldiselenid. Durch Reduction mit H_2S oder SO_2 geht sie in Selenophenol (S. 207) über. Mit conc. Salzsäure entwickelt sie bereits in der Kälte Chlor, indem sie selbst zu Benzolseleninsäure (S. 179) reducirt wird (C. 1909 II, 20).

Chlor-, Brom-, Jod-, Jodoso-, Nitro-, Nitroso-, Amidobenzolsulfosäuren. Die Chlor-, Brom- und Jod-benzolsulfosäuren werden aus den drei Amidobenzolsulfosäuren mit Hilfe der Diazoreactionen dargestellt (B. **28**, 90). Beim Sulfuriren von Chlor- und Brombenzol- entstehen hauptsächlich p-Verbindungen. Beim Nitriren von Benzolsulfosäure und beim Sulfuriren von Nitrobenzol entstehen die drei isomeren Nitrobenzolsulfosäuren, vorwiegend die m-Verbindungen (A. **177**, 60), o- und p-Nitrobenzolsulfosäure werden besser durch Oxydation der entsprechenden, aus den Nitrochlorbenzolen gewonnenen Nitrobenzoldisulfide $(NO_2C_6H_4S)_2$ mit rauch. Salpetersäure gewonnen (B. **35**, 651; C. 1903 I, 508).

Die nachfolgende Zusammenstellung enthält die Schmelzpunkte der Chloride und Amide der Säuren:

	Ortho		Meta		Para	
	Chlorid	Amid	Chlorid	Amid	Chlorid	Amid
Chlorsulfo-.	28°	188°	Oel	148°	53°	143°
Bromsulfo-	51°	186°	Oel	154°	75°	166°
Jodsulfo-	51°	170°	23°	152°	84°	183°
Nitrosulfo-.	67°	186°	60°	161°	80°	178°

Aus dem o-**Jodidchloridbenzolsulfochlorid** $Cl_2J[2]C_6H_4[1]SO_2Cl$, F. 60°, wurde mit Natronlauge die **Jodosobenzolsulfosäure** erhalten (B. **28**, 95).

m-**Nitrosobenzolsulfosäure** (B. **25**, 75).

Amidobenzolsulfosäuren. 1. Beim Sulfuriren von Anilin bei 180° mit rauchender Schwefelsäure (8—10 pct. SO_3) wird hauptsächlich die p-Verbindung erhalten, die farbstofftechnisch wichtige **Sulfanilsäure,** die Gerhardt 1845 entdeckte. Die zweite Sulfogruppe tritt in o-Stellung unter Bildung von 1-Anilin-2,4-disulfosäure oder Disulfanilsäure; eine Trisulfosäure wird nicht gebildet (B. **23**, 2143). Amidobenzolsulfosäuren entstehen ferner: 2. Durch Reduction der Nitrobenzolsulfosäuren. 3. Durch Erhitzen der Chlorbenzolsulfosäuren mit Ammoniak bei Gegenwart von Kupfersalzen (C. 1909 I, 477). 4. Die Natriumsalze der Phenylsulfaminsäuren (S. 95) lagern sich beim Erhitzen auf 170—180° in die Salze der Amidobenzolsulfosäuren um (C. 1907 I, 1792). Wie das *Glycocoll* und das *Taurin* (s. Bd. I) können auch die Amidobenzolsulfosäuren als cyclische Ammoniumsalze aufgefasst werden: $C_6H_4\langle{}^{SO_2O}_{NH_3}$.

Alle drei Amidobenzolsulfosäuren sind in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in Alkohol und Aether aber unlöslich. Die *Orthosäure* krystallisirt entweder wasserfrei in Rhomboëdern oder mit $^1/_2H_2O$ in vierseitigen Prismen, die nicht verwittern, sie wird am besten aus der o-Nitrobenzolsulfonsäure oder aus p-Bromanilin-o-sulfonsäure durch Reduction gewonnen (B. **28**, R. 751; **29**, 1075; C. 1903 I, 508). Die *Metasäure*, auch Metanilsäure genannt, ebenfalls für die Farbstofftechnik von Bedeutung, krystallisirt in feinen Nadeln, oder mit $1^1/_2H_2O$ in verwitternden Prismen. Die p-**Sulfanilsäure** krystallisirt mit $2H_2O$ in rhombischen Tafeln, die an der Luft verwittern, sie löst sich in 112 Th. Wasser von 15° (B. **14**, 1933). Bei der Oxydation mit MnO_2 und Schwefelsäure oder mit Chromsäure entsteht Chinon. Mit Kalihydrat geschmolzen bildet sie Anilin und nicht Amidophenol. Im Gegensatz zu den Isomeren wird sie durch Bromwasser glatt in Tribromanilin übergeführt (B. **29**, R. 309).

Die Natriumsalze der Amidobenzolsulfosäuren bilden mit Essigsäureanhydrid Acetylderivate (B. **17**, 708; **39**, 1561), während die freien Säuren dazu nicht im Stande sind. Diese Thatsache befürwortet die Ammoniumsalzformel für die freien Säuren.

In den o- und p-Amidobenzolsulfosäuren wird durch Einwirkung von Salpetersäure die Sulfogruppe durch die Nitrogruppe ersetzt unter Bildung von Nitranilinen (A. **339**, 202).

p-**Phenylendiamidomonosulfosäure** $C_6H_3(SO_3H)(NH_2)_2$, entsteht durch Erhitzen von p-Dichlorbenzolsulfosäure mit Ammoniak bei Gegenwart von Kupferbronze (C. 1908 II, 1307). **Toluylendiamidosulfosäuren** s. C. 1904 I, 1410.

Diazobenzolsulfosäureanhydride, *cyclische Diazide.* Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die 3 Amidobenzolsulfosäuren entstehen die Anhydride der **Diazobenzolsulfosäuren** (vgl. C. 1898 I, 293):

$$C_6H_4\langle{}^{SO_2OH}_{N_2.OH} \qquad\qquad C_6H_4\langle{}^{SO_2}_{N_2}\rangle O$$

Diazobenzolsulfosäure — Anhydrid.

Die Sulfosäurehydrate sind nur in der Form ihrer Salze bekannt. Die **Dikalium-** und **Di-natriumsalze** der o- und p-Diazobenzolsulfosäure $C_6H_4(SO_3Me)(N_2OMe)$ existiren in je 2 Formen, von denen die einen der normalen, die anderen der Isodiazoreihe (vgl. S. 124) angehören; die Isosalze entstehen aus den normalen durch Erwärmen, sie spalten weniger leicht Stickstoff ab und kuppeln nicht oder nur schwierig (B. **29**, 1059, 1388). **Primäres isodiazosulfonsaures Kalium** $C_6H_4(SO_3K)N_2OH + H_2O$ wird aus dem entspre-

chenden Dikaliumsalz mit Essigsäure erhalten (B. **28**, 1386). Es ist bemerkenswerth, dass, während sonst von den Benzolbiderivaten fast nur die Orthoverbindungen innere Anhydride geben, alle drei *isomeren Diazosulfosäuren zur Anhydridbildung befähigt* sind (vgl. Benzbetaïne). Sie zeigen die Reactionen der Diazosalze. Das **Diazid der Sulfanilsäure**, p-*Diazobenzolsulfosäure* bildet weisse, schwer lösliche Nadeln; obgleich für einen Diazokörper relativ beständig, explodirt es doch bisweilen spontan (B. **34**, 11). Es liefert beim Erhitzen mit Alkohol *Benzolsulfosäure*; mit Wasser p-*Phenolsulfosäure*, mit Kaliumsulfid das Dikaliumsalz der p-*Thiophenolsulfosäure*. Ueber die Einwirkung von Chlorkalk auf Diazobenzolsulfosäuren s. A. **330**, 1.

Amidoazobenzolsulfosäuren. Die Diazide der Sulfanilsäure und der Metanilsäure dienen zur Darstellung **sulfurirter Azofarbstoffe**: Die erste Gruppe dieser grossen Farbstoffklasse wurde früher (S. 143) bereits besprochen, es sind die Amidoazoverbindungen, die in Wasser schwer oder unlöslich sind. Führt man in die Amidoazoverbindungen Sulfogruppen ein, so wächst mit der Zahl der Sulfogruppen im Allgemeinen die Löslichkeit. Die Alkalisalze der Amidoazobenzolsulfosäuren bilden in Wasser lösliche Farbstoffe. Anderen Gruppen der Azofarbstoffe werden wir bei den Phenolen begegnen: *Oxyazoverbindungen*. Besonders wichtig sind die *Naphtalinazoverbindungen* und die sog. *Benzidinfarbstoffe*, in denen der Diphenylrest enthalten ist.

Man bezeichnet die Azofarbstoffe meist mit willkürlichen Namen, unter Beifügung der Buchstaben G oder Y (gelb, yellow), O (orange) und R (roth), deren Anzahl annähernd die Intensität der Färbung ausdrückt. Sie färben Wolle und Seide direct, Baumwolle aber meist nur mittelst Beizen seifenecht (S. 143).

Bildungsweisen. 1. Man sulfurirt Amidoazoverbindungen. 2. Man combinirt Diazide von Sulfosäuren mit Basen.

Bei der Sulfurirung des Amidoazobenzols entsteht ein Gemenge von Amidoazobenzolmono- und -disulfosäure, das im Handel als »*Säuregelb* oder *Echtgelb*« bezeichnet wird: $SO_3H[4]C_6H_4[1]N:N[1']C_6H_4[4']NH_2$ und $SO_3H[4]C_6H_4[1]N:N[1']C_6H_3[4']NH_2[3']SO_3H$ (B. **22**, 847). Als Amidoverbindungen sind die Sulfosäuren selbst wieder der Diazotirung und Combination fähig, wodurch einige werthvolle Disazofarbstoffe erhalten wurden (vgl. *Biebricher Scharlach*). Amidoazobenzoltrisulfosäure s. B. **33**, 1366.

Durch Combination des Diazids der Sulfanilsäure mit Dimethylanilin, Diphenylamin, und des Diazids der Metanilsäure mit Diphenylamin wurden die folgenden Azofarbstoffe erhalten:

[4']-**Dimethylamidoazobenzol**-[4]-**sulfosäure** $SO_3H[4]C_6H_4[1]N:N[1]C_6H_4[4']N(CH_3)_2$, oder $O.SO_2C_6H_4.NH.N:C_6H_4:N(CH_3)_2$ (vgl. S. 176), F. 115°, goldgelbe Blättchen (B. **10**, 528; **12**, 1490; **41**, 1187). Ihr Natronsalz führt als Farbstoff die Namen *Tropaeolin* O, *Orange* III und *Helianthin*. Dasselbe dient als empfindlicher Indicator in der Alkalimetrie; durch Mineralsäuren wird die alkalische gelbe Lösung in rosa übergeführt, wobei CO_2, H_2S und Essigsäure in der Kälte nicht einwirken (Ch. Z. **6**, 1249; B. **18**, 3290). Durch Reduction zerfällt das Helianthin in Sulfanilsäure und p-Amidodimethylanilin (S. 116). Durch rauchende Salpetersäure wird es in Diazobenzolsulfosäure und 2,4-Dinitrodimethylanilin gespalten (B. **38**, 3206; **41**, 1989).

[4']-**Phenylamido-azobenzol**-[4]-**sulfosäure** $SO_3H[4]C_6H_4[1]N:N[1]C_6H_4[4']NHC_6H_5$. Ihr Natronsalz erzeugt auf Wolle und Seide ein schönes Orange und führt als Farbstoff die Namen *Tropaeolin* OO, *Orange* IV. Verwendung in der Alkalimetrie s. B. **16**, 1989. Durch Reduction zerfällt es in Sulfanilsäure und p-Amidodiphenylamin.

[4']-**Phenylamido-azobenzol-[3]-sulfosäure** entsteht aus Metanilsäure und führt den Namen *Metanilgelb*.

Phenylhydrazinsulfosäuren entstehen durch Reduction der Diazide von Anilinsulfosäuren mit Natriumsulfit oder Zinnchlorür (B. **22**, R. 216) und durch directe Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Phenylhydrazine (B. **18**, 3172). **Phenylhydrazin-p-sulfosäure** $C_6H_4(N_2H_3)SO_3H$ bildet in Wasser schwer lösliche Krystalle und dient zur Darstellung von *Tartrazin* (Bd. I), dem folgende Constitution zukommt:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad N{-}NHC_6H_4SO_3Na \\ CO_2NaC{-}\overset{\|}{C}{-}CO \\ \qquad\qquad\quad \overset{\|}{N}{-}\ {-}\overset{|}{N}C_6H_4SO_3Na. \end{array}$$

Hydrazobenzol-m-disulfosäure $SO_3H[3]C_6H_4[1]NH{-}NH[1]C_6H_4[3']SO_3H$ ist durch Reduction von m-Nitrobenzolsulfosäure erhalten worden und wird durch Salzsäure in Benzidindisulfosäure umgewandelt (B. **21**, R. 323; **23**, 1053).

Sulfinsäuren. Bildungsweisen: 1. Durch Einwirkung von Zinkstaub auf die aetherische Lösung der Sulfosäurechloride; 2. aus Sulfosäurechloriden und Thiophenolsalzen:

$$C_6H_5SO_2Cl + 2C_6H_5SNa = C_6H_5.SO_2Na + NaCl + (C_6H_5S)_2;$$

3. In glatter Reaction entstehen Sulfinsäuren durch Einwirkung von Cu-Pulver auf mit SO_2 gesättigte Diazoniumsalzlösungen (S. 131 u. B. **32**, 1136; D. R. P. 130 119).

$$C_6H_5N_2.SO_4H + SO_2 + Cu = C_6H_5.SO_2H + N_2 + SO_4Cu.$$

4. Aus SO_2 und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, wobei wahrscheinlich die Verbindung $ClSO_2AlCl_2$ als Zwischenproduct auftritt. Die Reaction verläuft ausserordentlich glatt (B. **41**, 3315). Die Phenolaether liefern bei dieser Reaction neben Sulfinsäuren hauptsächlich Sulfoxyde (S. 180) und Sulfoniumbasen (C. 1908 II, 237).

5. Durch Einwirkung von SO_2 oder SO_2Cl_2 auf Phenylmagnesiumbromid (B. **37**, 2153; C. 1905 I, 1145). 6. Aus Sulfonen mit Natrium (B. **26**, 2813). 7. Durch Einwirkung von Cyankalium oder Natriumarsenit auf die Salze der Benzolthiosulfonsäure (B. **41**, 3351). 8. Durch Zersetzung der Benzolsulfhydroxamsäuren (S. 174).

Verhalten. Die Sulfinsäuren sind wenig beständig und zerfallen beim Erhitzen mit Wasser in Sulfosäuren und die sog. Disulfoxyde (S. 179). An der Luft und durch Oxydationsmittel, namentlich BaO_2 oder MnO_4K, werden sie zu Sulfosäuren oxydirt. Durch Reduction, Zinkstaub und Schwefelsäure, werden die Sulfinsäuren in Thiophenole (S. 205) umgewandelt. Mit Schwefel verbinden sich ihre Salze zu thiosulfosauren Salzen. Beim Schmelzen mit Alkalien zerfallen sie in Benzole und Alkalisulfite. Durch Einwirkung von Thionylchlorid liefern sie *Sulfinsäurechloride* (B. **41**, 4114), mit Essigsäureanhydrid *Sulfinsäureanhydride* (B. **41**, 3323). Mit Aldehyden vereinigen sich die Sulfinsäuren zu unbeständigen *Oxysulfonen* $CH_3CH(OH)SO_2C_6H_5$; an αβ-ungesättigte Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren addiren sie sich ähnlich wie die schweflige Säure unter Bildung von Sulfonen wie $C_6H_5CH(SO_2C_6H_5)CH_2COOH$ (C. 1904 I, 874). Mit Chinon verbindet sich Benzolsulfinsäure zu as-p-*Dioxydiphenylsulfon* $(HO)_2[2,5]C_6H_3[1]SO_2C_6H_5$ (B. **27**, 3259); ebenso reagirt die Benzolsulfinsäure mit einer Reihe anderer Substanzen, welche chinoïde Bindungen enthalten (vgl. B. **29**, 2019). Auch mit o- und p-Dioxybenzolen (S. 208, 214) reagirt die Benzolsulfinsäure unter Bildung von Dioxydiphenylsulfonen, während Phenol u. a. Oxydiphenylsulfid

$HOC_6H_4SC_6H_5$ und ebenso Anilinchlorhydrat Amidodiphenylsulfid $H_2NC_6H_4SC_6H_5$ liefert (B. **36**, 107).

Die Alkalisalze der Sulfinsäuren bilden mit Jodalkylen gemischte Sulfone (S. 180), mit Chlorkohlensäureestern die wahren Sulfinsäureester (B. **26**, 308, 430):

$$C_6H_5SO_2Na + ClCO_2C_2H_5 = C_6H_5SOO.C_2H_5 + NaCl + CO_2.$$

Mit Eisenchlorid liefern die Sulfinsäuren in saurer Lösung schwer lösliche Ferrisalze, die sich vorzüglich zur Isolirung der Sulfinsäuren aus Reactionsgemischen eignen (C. 1909 I, 1649).

Benzolsulfinsäure $C_6H_5SO.OH$, F. 83°. **Zinksalz** $(C_6H_5SO_2)_2Zn + 2H_2O$. **Aethylester**, D_{20} 1,141, zersetzt sich beim Erhitzen. **Benzolsulfinsäureanhydrid** $(C_6H_5SO)_2O$, F. 67°, zerfliesst nach kurzer Zeit unter Bildung von Benzolsulfosäure und des Benzolthiosulfosäurephenylesters $C_6H_5SO_2SC_6H_5$. **Benzolsulfinsäurechlorid** C_6H_5SOCl, farblose Tafeln, F. 38°, raucht an der Luft und wird durch Wasser rasch unter Rückbildung von Benzolsulfinsäure zersetzt.

o- und p-**Toluolsulfinsäure** $C_6H_4(CH_3)SOOH$, F. 80° und 85° (vgl. J. pr. Ch. [2] **54**, 517; **56**, 213). Weitere Homologe s. B. **32**, 1140. **Dimethyl- und Diaethylanilinsulfinsäure** $R_2NC_6H_4SO_2H$ bilden sich aus den Einwirkungsproducten von Thionylchlorid auf Dimethyl- und Diaethylanilin (A. **310**, 137). **Benzoldisulfinsäure** $C_6H_4(SO_2H)_2$ s. B. **35**, 2168; **36**, 189.

Benzolseleninsäure C_6H_5SeOOH, F. 124°, entsteht durch Oxydation von Phenyldiselenid (S. 208) mit Salpetersäure und durch Einwirkung von Salzsäure auf Benzolselenosäure (S. 175); geht beim Erhitzen auf 130° in **Benzolseleninsäureanhydrid** $(C_6H_5SeO)_2O$, F. 164°, über (C. 1909 II, 21).

Benzolthiosulfosäure: Ihre Salze entstehen aus Benzolsulfochlorid mit Schwefelalkalien und aus benzolsulfinsauren Salzen mit Schwefel (B. **25**, 1477); mit organischen Basen bilden die Thiosulfosäuren häufig gut krystallisirende Salze (C. 1900 I, 611).

Disulfoxyde oder **Ester der Thiosulfosäuren.** Alkylester und Alkylenester der Benzolthiosulfosäure entstehen aus dem Kaliumsalz mit den entsprechenden Bromiden (B. **25**, 1477). **Phenylthiosulfonacetessigester** $C_6H_5SO_2S.CH(COCH_3)COOC_2H_5$, F. 56°, aus Chloracetessigester und benzolthiosulfosaurem Kali (C. 1900 II, 178).

Die Phenylester der Thiosulfosäuren werden erhalten 1. bei der Oxydation von Thiophenolen mit Salpetersäure, 2. durch Oxydation von Disulfiden (S. 206) mit Wasserstoffsuperoxyd (B. **41**, 2838), 3. beim Erhitzen von Sulfinsäuren mit Wasser auf 130°. **Benzoldisulfoxyd** $C_6H_5SO.SOC_6H_5$ oder $C_6H_5.SO_2SC_6H_5$, F. 45°, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löst es sich leicht (B. **20**, 2090).

Sulfobenzolsulfid $(C_6H_5SO_2)_2S$, F. 133°, **Sulfobenzoldisulfid** $(C_6H_5SO_2)_2S_2$, F. 76°, **Sulfobenzoltrisulfid** $(C_6H_5SO_2)_2S_3$, F. 103°. Derartige Polythionverbindungen entstehen durch Einwirkung von Jod oder Chlor auf Benzolthiosulfonate sowie aus benzolsulfinsauren oder benzolthiosulfosauren Salzen mit Schwefelchloriden (B. **24**, 1141; J. pr. Ch. [2] **60**, 113).

Disulfone, wie **Diphenylsulfon** $C_6H_5SO_2.SO_2C_6H_5$, F. 194°, **Phenyltolyldisulfon** $C_6H_5SO_2.SO_2C_6H_4.CH_3$, F. 166°, **Ditolyldisulfon** $CH_3C_6H_4SO_2.SO_2C_6H_4CH_3$, F. 212° u. Z., entstehen durch Umsetzung von sulfinsauren Salzen mit Sulfochloriden (C. 1899 II, 719), sowie neben den Sulfosäuren in geringer Menge bei der Oxydation von Benzolsulfinsäuren mit MnO_4K (C. 1908 II, 1427). Beim Erhitzen mit Alkalien zerfallen sie in ein Gemisch von sulfinsauren und sulfosauren Salzen.

Sulfoxyde. Gemischte aromatisch-aliphatische Sulfoxyde entstehen aus den Arylalkylsulfiden (S. 206) durch Oxydation mit H_2O_2 (B. **41**, 2836; C. 1909 I, 350), oder aus deren Dibromadditionsproducten durch Einwirkung von Wasser.

Phenylsulfoxyessigsäure $C_6H_5SOCH_2COOH$, F. 116°, wird durch Erhitzen mit Mineralsäuren in Thiophenol (S. 205) und Glycolsäure gespalten.

Diphenylsulfoxyd, *Thionylbenzol* $(C_6H_5)_2SO$, F. 70°, entsteht 1. aus SO_2 oder $SOCl_2$, Benzol und Aluminiumchlorid (B. **20**, 195; **27**, 2547), 2. durch Oxydation von Diphenylsulfid mit H_2O_2 (B. **43**, 289), 3. durch Einwirkung von Thionylchlorid oder Diaethylsulfit auf Phenylmagnesiumbromid (B. **43**, 1135). Durch MnO_4K wird es in Diphenylsulfon verwandelt. **Diphenylselenoxyd** $(C_6H_5)_2SeO$ wird durch Oxydation von Diphenylselenid (s. d.) oder aus dem Dibromid des letzteren gewonnen (B. **29**, 424).

Sulfone. Die Alkylarylsulfone sind isomer mit den Alkylsulfinsäureestern. Sie entstehen auch aus den Natriumsalzen der Sulfinsäuren und Alkylhaloïden. Die rein aromatischen Sulfone bilden sich 1. durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid oder Chlorsulfonsäure auf Benzole neben Sulfosäuren:

$$2C_6H_6 + SO_3 = (C_6H_5)_2SO_2 + H_2O;$$

2. durch Destillation der Sulfosäuren neben den Kohlenwasserstoffen; 3. durch Oxydation von Sulfiden; 4. aus Benzolen und Benzolsulfosäuren durch Erhitzen mit P_2O_5; 5. bei der Einwirkung von Zinkstaub oder Aluminiumchlorid auf ein Sulfosäurechlorid, gemengt mit einem Benzolkohlenwasserstoff:

$$C_6H_5SO_2Cl + C_6H_5CH_3 \longrightarrow \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3[1]C_6H_4[4] \end{matrix}\right\} SO_2 \longleftarrow C_6H_6 + CH_3[1]C_6H_4[4]SO_2Cl.$$

Man erhält aus Benzolsulfosäurechlorid und Toluol, sowie aus p-Toluolsulfosäurechlorid und Benzol dasselbe Phenyl-p-tolylsulfon, wodurch *die Bindung der beiden Gruppen an Schwefel* erwiesen wird (B. **11**, 2181).

6. Nitrosubstituirte Sulfone bilden sich leicht aus o- und p-Chlornitrobenzolen mit sulfinsauren Salzen (B. **34**, 1150).

7. Oxy- und Amidosubstituirte Sulfone erhält man durch Vereinigung von Sulfinsäuren mit Chinon- und Chinoniminderivaten etc. (S. 178).

Phenylaethylsulfon $C_6H_5SO_2C_2H_5$, F. 42°, Kp. über 300°. **Phenylsulfonaethylalkohol** $C_6H_5SO_2CH_2CH_2OH$, Syrup, aus Aethylenchlorhydrin und benzolsulfinsaurem Natrium und aus **Aethylendiphenyldisulfon** $C_6H_5SO_2.CH_2.CH_2.SO_2C_6H_5$, F. 180°, durch conc. Natronlauge. Der Phenylsulfonaethylalkohol ergibt bei der Oxydation **Phenylsulfonessigsäure** $C_6H_5SO_2CH_2CO_2H$, F. 112°, die durch Kalilauge in CO_2 und **Phenylmethylsulfon** $C_6H_5SO_2CH_3$, F. 88°, gespalten wird. **Phenylsulfonacetamid** $C_6H_5SO_2CH_2CONH_2$, F. 156°, aus benzolsulfinsaurem Natrium und Chloracetamid (C. 1905 I, 1134). **Phenylsulfoacetonitril** $C_6H_5SO_2CH_2CN$, F. 114°. Der Wasserstoff der CH_2-Gruppe in den Estern und dem Nitril der Phenylsulfonessigsäure ist durch Natrium, und dieses durch Alkyle ersetzbar (B. **22**, 1447; **23**, 1647; J. pr. Ch. [2] **60**, 96; C. 1905 II, 1784). **Phenylallylsulfon** $C_6H_5SO_2.C_3H_5$, Oel (A. **283**, 185). Auch die α- und **β-Phenylsulfonpropionsäure,** F. 115° und F. 123° (B. **21**, 89) und zahlreiche andere gemischte fettaromatische Sulfone verschiedenster Art sind dargestellt worden (vgl. J. pr. Ch. [2] **66**, 130 u. a. O.).

Diphenylsulfon, *Benzolsulfon, Sulfobenzid,* $(C_6H_5)_2SO_2$, F. 128°, Kp. 276°, entsteht bei der Destillation von Benzolsulfosäure und durch Oxydation von *Diphenylsulfid* $(C_6H_5)_2S$ (S. 206) und *Diphenylsulfoxyd* (s. o.); ferner aus Benzolsulfochlorid $C_6H_5SO_2Cl$ und Quecksilberdiphenyl, sowie aus Benzol und Benzolsulfochlorid oder Sulfurylchlorid mit Aluminiumchlorid (B. **26**,

2940). Man gewinnt es durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure oder von SO_3 auf Benzol. Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure wird es in Benzolsulfosäure übergeführt. Beim Erhitzen mit PCl_5 oder im Chlorstrom zerfällt es in Chlorbenzol und Benzolsulfochlorid. Mit Schwefel oder Selen liefert das Diphenylsulfon: *Diphenylsulfid* und *Diphenylselenid* (B. **27**, 1761). Durch Einwirkung von Natrium geht es in benzolsulfinsaures Natrium und Diphenyl über (B. **26**, 2813). o- und **p-Nitrodiphenylsulfon** $NO_2C_6H_4SO_2C_6H_5$, F. 147° und 143°, **2,4,6-Trinitrodiphenylsulfon** $(NO_2)_3C_6H_2SO_2C_6H_5$, F. 233°, entstehen aus o- und p-Nitrochlorbenzol bez. Pikrylchlorid und benzolsulfinsaurem Natrium (s. o.).

Diphenylselenon $(C_6H_5)_2SeO_2$, F. 155°, Kp. 271°, erhält man durch Oxydation von Diphenylselenoxyd mit Kaliumpermanganat (B. **29**, 424). Beim Erhitzen für sich verpufft es unter Abgabe seines Sauerstoffs und Bildung des sehr beständigen Diphenylselenids (s. d.).

7. Phenole.

Die Phenole leiten sich von den aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Ersatz von Wasserstoff des Benzolrestes durch Hydroxyl ab. Je nach der Zahl der eingetretenen Hydroxylgruppen unterscheidet man, wie bei den Alkoholen, ein-, zwei-, und mehrwerthige Phenole. Die sechs Wasserstoffatome des Benzols können sämmtlich durch Hydroxylgruppen vertreten werden.

Die Phenole entsprechen den tertiären Alkoholen, indem sie durch Oxydation weder Säuren noch Ketone von demselben Kohlenstoffgehalt zu bilden vermögen. Ihr von den Alkoholen abweichender Character wird durch die negative Natur der Phenylgruppe bedingt und wird verstärkt durch den Eintritt negativer Gruppen in den Benzolkern (s. Pikrinsäure S. 194 und C. 1903 I, 326; II, 717). Im Gegensatz zu den Phenolen nähern sich die aromatischen Alkohole, bei denen Wasserstoff einer aliphatischen Seitenkette durch Hydroxyl ersetzt ist, in ihrem Verhalten den aliphatischen Alkoholen.

Von den Phenolen sind verschiedene Vertreter im Pflanzenreich aufgefunden worden.

Verschiedene Phenole finden sich fertig gebildet als Phenolschwefelsäuren im Harn von Säugethieren. Im Säugethierorganismus werden manche aromatische Verbindungen zu Phenolen oxydirt: Benzol zu Phenol, Brombenzol zu Bromphenol, Anilin zu Amidophenol, Phenol zu Hydrochinon. Auch bei der Fäulniss von Eiweiss ist das Auftreten von Phenolen festgestellt worden.

Ferner treten Phenole bei der trockenen Destillation von Holz, besonders Buchenholz, Torf, Braunkohlen (B. **26**, R. 151) und Steinkohlen auf.

Dem Theer entzieht man die Phenole durch Schütteln mit Alkalilauge, in der sie sich auflösen. Aus der Lösung werden die Phenole mit Säuren abgeschieden und durch Destillation gereinigt.

Einwertige Phenole.

Ausser den erwähnten Bildungsweisen der Phenole sind die folgenden bemerkenswerth:

1. Zersetzung der Diazoverbindungen, namentlich der Sulfate, durch Kochen mit Wasser oder Kupfersulfatlösung (S. 131).

2. Schmelzen der Sulfosäuren mit Kali- oder Natronhydrat, eine Reaction, die 1867 Kekulé, Würtz und Dusart unabhängig voneinander auffanden:

$$C_6H_5SO_3K + KOH = C_6H_5.OH + SO_3K_2.$$

Sie dient, um in der Technik Phenole aus Sulfosäuren zu bereiten und wird in eisernen Kesseln ausgeführt. Im Laboratorium schmilzt man in einer Silber- oder Nickelschale, löst die Schmelze, übersättigt die Lösung mit Säure und schüttelt das Phenol mit Aether aus.

In den halogen-substituirten Sulfosäuren oder Phenolen werden beim Schmelzen mit Alkalien auch die Halogene durch Hydroxyle ersetzt, unter Bildung mehrwerthiger Phenole. Zuweilen wird indessen die Sulfogruppe, unter Abspaltung als Sulfat, durch Wasserstoff ersetzt; so giebt Kresolsulfosäure: Kresol.

3. Die halogen-substituirten Benzole reagiren nicht mit Alkalilaugen; wenn aber zugleich Nitrogruppen vorhanden sind, so werden die Halogene schon beim Erhitzen mit wässerigen Alkalien ersetzt und zwar um so leichter, je mehr Nitrogruppen vorhanden sind (S. 73), sie nähern sich dann im Verhalten den Säurechloriden:

$$\underset{\text{Pikrylchlorid}}{C_6H_2(NO_2)_3Cl} + H_2O = \underset{\text{Pikrinsäure.}}{C_6H_2(NO_2)_3OH} + HCl$$

4. Auch die Amidogruppe wird in den Nitroamidokörpern durch Kochen mit wässerigen Alkalien durch Hydroxyl ersetzt; Ortho- und Paranitranilin $C_6H_4(NO_2).NH_2$ (nicht aber Meta-) geben die entsprechenden Nitrophenole. In gleicher Weise reagiren auch Orthodinitroproducte (S. 72).

5. In geringer Menge entsteht Phenol aus Benzol durch Einwirkung von Ozon, von Wasserstoffhyperoxyd, ferner beim Schütteln mit Natronlauge und Luft (B. **14**, 1144), sowie durch Uebertragung von Sauerstoff auf Benzol mittelst Aluminiumchlorid.

6. Durch Abbau aus den Phenolcarbonsäuren bei der trockenen Destillation ihrer Salze mit Kalk.

Durch Aufbau, indem man 7. durch Erhitzen der Phenole mit Fettalkoholen und Chlorzink auf 200° am Benzolrest stehende Wasserstoffatome durch Alkoholradicale ersetzt (B. **14**, 1842; **17**, 669; **27**, 1614; **28**, 407):

$$C_6H_5OH + (CH_3)_2CH.CH_2OH = (CH_3)_3C.[4]C_6H_4[1]OH + H_2O.$$

Zugleich entstehen hierbei Alkylaether der Phenole; mit Methylalkohol entsteht nur Phenylmethylaether $C_6H_5.O.CH_3$. Aehnlich wie $ZnCl_2$ wirken condensirend auch $MgCl_2$ (B. **16**, 792) und primäre Alkalisulfate (B. **16**, 2541).

8. Phenole addiren unter dem Einfluss conc. Schwefelsäure ungesättigte Kohlenwasserstoffe, z. B. Isoamylen, und geben Alkylphenole (B. **25**, 2649).

9. Die Einführung von Alkylgruppen in den Kern der Phenole mittelst der Aluminium- oder Eisenchloridreaction (S. 53) verläuft im allgemeinen nicht glatt (vgl. indessen B. **32**, 2424); besser eignen sich hierzu die Phenolaether. Ueber Aethylirung des Phenols mittelst Aether und Aluminiumchlorid s. B. **32**, 2391.

Verhalten: Ersatz der Wasserstoffatome. 1. Der an die Säuren erinnernde Character der Phenole äussert sich in der Leichtigkeit,

mit der sie Salze bilden, namentlich mit Alkalien. 2. Auch durch Alkoholradicale und 3. durch Säureradicale wird der Wasserstoff der Hydroxylgruppe leicht ersetzt. 4. Das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe an Stelle eines aromatischen Wasserstoffatoms erleichtert die Substitution anderer Wasserstoffatome durch Chlor, Brom und die Nitrogruppe.

5. Mit Diazoverbindungen vereinigen sich die Phenole zu Azo- und Disazofarbstoffen: Oxyazoverbindungen (S. 201).

6. Farbreactionen der Phenole: Fügt man zu der Lösung von Kaliumnitrit (6 pct.) in conc. Schwefelsäure Phenole (ein- oder mehrwerthige), so entstehen intensive Färbungen; mit gew. Phenol eine braune, dann grüne, und zuletzt königsblaue Färbung (Reaction von Liebermann) (B. **17**, 1875). Es entstehen hierbei Farbstoffe, deren Natur noch nicht sichergestellt ist und welche als Dichroïne bezeichnet worden sind (B. **21**, 249). Aehnliche Färbungen geben die Phenole bei Gegenwart von SO_4H_2 auch mit Diazokörpern und Nitrosokörpern. Durch Eisenchlorid werden die Lösungen der meisten Phenole in verschiedener Weise gefärbt. Durch Quecksilbernitrat, das etwas salpetrige Säure enthält, werden die meisten Phenolverbindungen roth gefärbt: Reaction von Plugge (B. **23**, R. 202).

Ersatz der Hydroxylgruppe. 7. Beim Erhitzen mit Zinkstaub gehen die Phenole in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe über. 8. Phosphorpentachlorid ersetzt den Sauerstoff der einfachen Phenole nicht leicht durch Chlor. Aus Phenol ist die Verbindung $C_6H_5OPCl_4$ (S. 190) erhalten worden. Leichter wirkt Phosphorpentachlorid auf die Nitrophenole ein unter Bildung von Nitrochlorbenzolen.

9. Schwefelphosphor führt die Phenole in Thiophenole über. 10a) Beim Erhitzen mit Chlorzinkammoniak wird die OH-Gruppe durch die NH_2-Gruppe ersetzt, es entsteht Anilin (S. 83). 10b) Aus den Alkylaethern der Nitrophenole entstehen durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak ebenfalls Amidoverbindungen, wie in den Säureestern die OR-Gruppe durch die NH_2-Gruppe ersetzt wird.

11. Die Oxydation der Alkylreste homologer Phenole siehe bei diesen S. 185.

Kernsynthesen. 1. Ueber Ersatz der aromatischen Wasserstoffatome der Phenole durch Alkylgruppen vgl. Bildungsweisen 7., 8. und 9. (S. 182).

2. Die Alkalisalze der Phenole gehen mit CO_2 bei hoher Temperatur in die Alkalisalze von Oxysäuren, *Phenolcarbonsäuren* über (vgl. Salicylsäure).

3. Mit Tetrachlorkohlenstoff und Aetznatron bilden die Phenole ebenfalls *Phenolcarbonsäuren*. 4. Mit Chloroform und Aetznatron bilden die Phenole Oxyaldehyde oder *Phenolaldehyde* (s. Salicylaldehyd).

5. Mit Formaldehyd condensiren sie sich zu *Phenolalkoholen*, s. Saligenin. 6. Beim Erhitzen von Phenolen mit Aepfelsäure und Schwefelsäure entstehen *Cumarine* (s. d.). 7. Mit Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ geben die Phenole Farbstoffe, die zu der Reihe der *Aurine* gehören und sich vom Triphenylmethan $CH(C_6H_5)_3$ ableiten (s. d.). Mit Phtalsäure- und o-Sulfobenzoësäureanhydrid verbinden sich die Phenole zu den sog. *Phtaleïnen*; ähnlich reagiren Naphtalsäureanhydrid (s. d.), Bernsteinsäureanhydrid und andere Anhydride zweibasischer Carbonsäuren.

Reduction der Phenole. Beim Ueberleiten eines Gemisches von Phenoldämpfen mit überschüssigem Wasserstoff über fein vertheiltes

reducirtes Nickel bei 215—230° werden die Phenole zu Hexahydrophenolen reducirt (C. 1904 I, 279; vgl. auch B. **40**, 1286).

Durch Reduction von Phenol mit Wechselströmen entsteht Cyclohexanon (J. pr. Ch. [2] **38**, 65).

Spaltung des Benzolkerns der Phenole (S. 46, 47). 1. Durch Oxydation der Phenole mit Permanganat. 2. Durch Behandlung der Phenole mit Chlor und Spaltung der Chloradditionsproducte mit Alkalien.

Benzophenol, Phenol, *Carbolsäure* $C_6H_5.OH$, F. 43°, Kp. 183°; $D._0$ 1,084. Es entsteht aus Amidobenzol, aus Benzolsulfosäure, aus den drei Oxybenzoësäuren u. a. m. nach den angegebenen Methoden. Fertig gebildet findet es sich im *Castoreum* und im Harn von Herbivoren.

Das käufliche Phenol (aus Steinkohlentheer) bildet eine farblose krystallinische Masse, die sich allmählich an der Luft röthlich färbt (B. **27**, R. 790; C. 1909 II, 597). Das ganz reine Phenol krystallisirt in langen farblosen Prismen. Es besitzt einen characteristischen Geruch, schmeckt sehr brennend und wirkt giftig und antiseptisch. Löst sich in 15 Th. Wasser von 20°, sehr leicht in Alkohol, Aether und Eisessig; es ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Durch Eisenoxydsalze werden die neutralen Lösungen violett gefärbt (vgl. auch oben S. 183 Plugge'sche Reaction). Bromwasser fällt selbst aus sehr verdünnten Lösungen [2,4,6]-Tribromphenol. Bei Einführung in den Organismus tritt es im Harn als Phenolglucuronsäure (Bd. I) und als Phenylschwefelsäure (S. 189) auf.

Durch Schmelzen von Phenol mit Kalihydrat entstehen Diphenole $C_{12}H_8(OH)_2$, Derivate des Diphenyls (s. d.). Durch Destillation über Bleioxyd geht es in *Diphenylenoxyd* über. Durch Erhitzen mit Oxalsäure oder Ameisensäure und wasserentziehenden Mitteln entsteht *Aurin* (s. d.).

Durch Oxydation mit MnO_4K wird Phenol in Mesoweinsäure (Bd. I) umgewandelt. Durch Sulfomonopersäure wird es zu Brenzcatechin und Chinhydron (S. 223) oxydirt (J. pr. Ch. [2] **68**, 486). Durch Chlor wird das Phenol schliesslich in Ketochloride übergeführt, die sich vom Di- und vom Tetrahydrobenzol ableiten (B. **27**, 537). Chlor und Natronlauge wandeln Phenol in Trichlor-R-pentendioxycarbonsäure (S. 20) um. Die wichtigsten Reactionen des Phenols sind oben bereits erwähnt.

Geschichte. Das Phenol wurde 1834 von Runge im Steinkohlentheer aufgefunden und Kohlenölsäure oder Carbolsäure benannt; derselbe Forscher stellte auch bereits die physiologischen, dem Kreosot (κρέας Fleisch und σώζειν bewahren) ähnlichen Eigenschaften fest. 1841 gab Laurent, der die Carbolsäure zuerst rein gewann, ihr die Namen hydrate de phényle oder acide phénique von φαίνειν leuchten, vielleicht weil sie in dem bei der Leuchtgasgewinnung entstehenden Theer vorkommt. Gerhardt, der sie aus Salicylsäure darstellte, führte den Namen Phenol ein, um sie durch denselben als Alkohol zu kennzeichnen. 1867 zeigte Lister in Glasgow die Verwendbarkeit des Phenols als Desinfectionsmittel in der Chirurgie.

Phenolate. Phenolkalium C_6H_5OK und Phenolnatrium werden durch Auflösen von Phenol in Kali- und Natronlauge, Abdampfen der Lösung und scharfes Trocknen des Rückstandes erhalten. Beide Phenolate sind in Wasser leicht löslich (B. **26**, R. 150). Durch CO_2 wird aus ihren wässerigen Lösungen Phenol ausgeschieden, welches demnach

in kohlensauren Alkalien unlöslich ist. Ueber die Einwirkung von CO_2 auf trockne Phenolate vgl. Salicylsäure.

Phenolcalcium $(C_6H_5O)_2Ca$. **Phenolquecksilber** $(C_6H_5O)_2Hg$; aus Phenol und Quecksilberchlorid entsteht die Verbindung $OH.C_6H_4.HgCl$ (vgl. S. 171 und C. 1899 I, 203). **Phenolaluminium** $(C_6H_5O)_3Al$, beim Erwärmen von Phenol mit Aluminium. Glasartige Masse, F. ca. 265° (C. 1906 II, 114). Verbindungen der Phenole mit Aluminiumchlorid s. B. **29**, R. 178; mit Stickstoffbasen: B. **35**, 1207.

Homologe Phenole.

Eigenthümlich ist, dass die Kresole, wie auch andere homologe Phenole, nicht mittelst Chromsäuremischung oxydirt werden können; die *OH-Gruppe verhindert die Oxydation der Alkylgruppe durch Chromsäure.* Wenn aber der Phenolwasserstoff durch Alkyle oder durch Säureradicale (in den Phenolaethern und Phenolestern) ersetzt ist, so findet Oxydation des Alkyls unter Bildung von Aethersäuren oder Estersäuren statt. Zur Oxydation der homologen Phenole eignen sich namentlich ihre leicht darstellbaren Schwefelsäure- und Phosphorsäureester unter Anwendung von alkalischer Chamäleonlösung (B. **19**, 3304), während die freien Phenole durch Chamäleon vollständig zerstört werden (vgl. oben Oxydation von Phenol).

Aehnlich wird auch in den Sulfosäuren der homologen Benzole die Oxydirbarkeit der Alkyle durch die Sulfogruppe beeinflusst. Im Allgemeinen *verhindern negative Atome oder Atomgruppen die Oxydation der Alkyle in der Orthostellung durch saure Oxydationsmittel*, während umgekehrt alkalische Oxydationsmittel, wie MnO_4K, gerade das in der Orthostellung befindliche Alkyl zuerst oxydiren (A. **220**, 16).

Die Methylgruppen der Methylphenole, wie der Kresole und Xylenole, werden durch Schmelzen mit Alkalioxydhydraten, zweckmässig unter Zusatz von PbO_2 oder PbO (B. **39**, 794), in Carboxylgruppen verwandelt, es entstehen so Oxybenzoësäuren, Oxytoluylsäuren, Oxyphtalsäuren u. a. m. (vgl. das ähnliche Verhalten der homologen *Pyrrole* und *Indole*).

p-Alkylirte Halogenphenole werden durch Salpetersäure zu sog. *Chinitrolen* und *Chinolen* oxydirt, Substanzen, die im Zusammenhange mit den *Pseudophenolbromiden* und *Methylenchinonen* bei dem Kapitel »Phenolalkohole« abgehandelt werden.

Andere Umwandlungsreactionen s. S. 183. Gekennzeichnet sind die flüssigen homologen Phenole besonders durch die Schmelzpunkte ihrer Benzoylester, die daher bei verschiedenen Gliedern angegeben sind.

1. **Kresole**, *Oxytoluole* $CH_3C_6H_4OH$. Die drei Isomeren kommen im Steinkohlentheer und im Buchenholztheer vor. Man erhält sie aus den Toluidinen nach Bildungsweise 1, und aus den Toluolsulfosäuren nach Bildungsweise 2 (S. 182). Sie riechen ähnlich, aber unangenehmer als Phenol, sind weniger giftig als dieses und üben ebenfalls desinficirende Wirkungen aus. Durch Zinkstaub werden sie in der Hitze zu Toluol reducirt, durch CO_2 und Na in Kresotinsäuren verwandelt. Verhalten gegen schmelzendes Kalihydrat und gegen andere Oxydationsmittel siehe oben. Das o-Kresol entsteht auch aus Carvacrol (S. 187), das m-Kresol aus Thymol (S. 186); m-Kresol wird auch aus dem Dibromid des synthetischen β-Methylketo-R-hexens (s. d.) durch Bromwasserstoffabspaltung erhalten (A. **281**, 98).

o-Kresol, [1,2]-*Oxytoluol*, F. 31°, Kp. 188°.
m-Kresol, [1,3]-*Oxytoluol*, » 4°, » 201°.
p-Kresol, [1,4]-*Oxytoluol*, » 36°, » 198°.

o-Kresol wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. Die Rohkresole dienen als Desinfectionsmittel: *Creolin*, eine Lösung von Rohkresolen in Alkalien; *Cresolin*, eine Lösung von Rohkresolen in Harzseifen; *Lysol*, eine Lösung von Rohkresol in Oelseife. Ueber das Verhalten der Kresole im Organismus s. B. **14**, 687.

2. **Phenole** $C_3H_9.OH$: die Oxydimethylbenzole und die Oxyaethylbenzole.

Xylenole $(CH_3)_2C_6H_3OH$, die 6 möglichen Isomeren sind bekannt.

Aethylphenole $C_2H_5.C_6H_4OH$, aus den Aethylbenzolsulfosäuren (B. **27**, R. 189).

o-Aethylphenol, flüssig, Kp. 203°, Benzoylverb. F. 39°.
m-Aethylphenol, » » 214°, » » 52°.
p-Aethylphenol, F. 45°, » 215°, » » 59°.

3. **Phenole** $C_9H_{11}.OH$. **Mesitol** $(CH_3)_3C_6H_2OH$, F. 68°, Kp. 220°, aus Amidomesitylen und aus Mesitylensäure. [1]OH[2,4,5]-**Pseudocumenol** $(CH_3)_3$ C_6H_2OH, F. 73°, Kp. 232°, aus Pseudocumolsulfosäure (B. **17**, 2976); über die Bromirungsproducte des Pseudocumenols: Bildung alkaliunlöslicher *Pseudophenolbromide* s. bei »Phenolalkohole«. m-n-**Propylphenol**, F. 26°, Kp. 228°, aus Isosafrol (B. **23**, 1162). p-n-**Propylphenol**, Kp. 232°, p-**Isopropylphenol**, F. 61°, Kp. 229°, entsteht auch neben Hydrochinon (S. 214) durch Spaltung des aus Aceton und Phenol mit rauchender Salzsäure gewonnenen Diphenol-β-propans $(CH_3)_2C(C_6H_4OH)_2$ durch Schmelzen mit Kali (B. **25**, R. 334).

4. **Phenole** $C_{10}H_{13}.OH$. Zu diesen Phenolen gehören zwei in verschiedenen flüchtigen Pflanzenölen vorkommende Verbindungen, das Thymol und das Carvacrol, zwei der 20 möglichen isomeren Methylpropylphenole; beide sind Abkömmlinge des gewöhnlichen p-Cymols (S. 60), enthalten also die Isopropylgruppe. Thymol zerfällt mit P_2O_5 erhitzt in Propylen und m-Kresol, Carvacrol in Propylen und o-Kresol, folglich ist:

Thymol = [3]-Methyl-[6]-isopropylphenol $C_3H_7[6]C_6H_3\begin{cases}[1]OH\\ [3]CH_3\end{cases}$

Carvacrol = [2]-Methyl-[5]-isopropylphenol $C_3H_7[5]C_6H_3\begin{cases}[1]OH\\ [2]CH_3\end{cases}$.

Thymol, F. 51°, Kp. 232°, krystallisirt in grossen farblosen Tafeln. Es findet sich zugleich mit Cymol (S. 60) im Thymianöl, von *Thymus vulgaris*, im Oel von *Ptychotis ajowan* und von *Monarda punctata*. Zur Abscheidung schüttelt man die Oele mit Kalilauge und fällt aus der filtrirten Lösung das Thymol mit Salzsäure. Künstlich ist das Thymol aus Nitrocuminaldehyd (s. d.) sowie aus Dibrommenthon (s. Menthon) durch Bromwasserstoffabspaltung (B. **29**, 420) erhalten worden. Es besitzt einen thymianähnlichen Geruch und dientals Antisepticum.

Beim Destilliren mit P_2S_5 entsteht aus ihm gew. Cymol. Durch Oxydation geht es in Thymochinon (S. 224) über. Jod und Alkalilauge führen das Thymol in **Dijoddithymol**, ein Diphenylderivat, über, das als Ersatz für Jodoform unter den Namen *Aristol* und *Annidalin* Anwendung findet. Ueber die Vorgänge bei der Jodirung und Bromirung des Thymols vgl. auch C. 1903 I, 766.

Carvacrol, Cymophenol, F. 1°, Kp. 236°, isomer mit Thymol, findet sich fertig gebildet im Oel einiger Satureja- und Origanumarten, wie im Pfefferkrautöl (*Satureja hortensis*), in *Origanum hirtum*, und entsteht aus dem im Kümmelöl (von *Carum carvi*) und in einigen anderen aetherischen Oelen enthaltenen isomeren Carvon (s. d.), einem Dihydrocymolabkömmling, beim Erhitzen mit krystallisirter Orthophosphorsäure. Auch durch Erhitzen von *Campher* mit Jod ($^1/_5$ Th.) am Rückflusskühler wird Carvacrol erhalten. Künstlich entsteht es aus Cymolsulfosäure (B. **11**, 1060).

Beim Destilliren mit P_2S_5 entstehen aus Carvacrol Cymol und **Thiocarvacrol**, $C_{10}H_{13}.SH$ (S. 205).

s-**Carvacrol** $(CH_3)[3](CH_3)_2CH[5]C_6H_3[1]OH$, F. 54°, Kp. 241° (B. **27**, 2347). **Methyl-p-n-propylphenol** $CH_3[2]C_3H_7[5]C_6H_3OH$, Kp. 240°, aus der entsprechenden Sulfosäure (B. **29**, R. 417).

p-**Tertiärbutylphenol** $(CH_3)_3C[4]C_6H_4[1]OH$, F. 98°, Kp. 237°, aus Isobutylalkohol (vgl. S. 89), Phenol und Chlorzink (B. **24**, 2974), giebt bei der Oxydation mit MnO_4K: Trimethylbrenztraubensäure und Trimethylessigsäure (A. **327**, 201).

p-**Tertiäramylphenol** $(CH_3)_2(C_2H_5)C[4]C_6H_4[1]OH$, F. 93°, Kp. 266°, entsteht aus Phenol mit Isoamylalkohol oder Tertiäramylalkohol und $ZnCl_2$ oder mit Isoamylen, Eisessig und Schwefelsäure (B. **28**, 407), giebt bei der Oxydation mit MnO_4K: Dimethylaethylbrenztraubensäure und Dimethylaethylessigsäure (A. **327**, 201).

Diaethylphenole, Tetraaethylphenol (B. **22**, 317; **32**, 2392).

Tetramethylphenole (B. **15**, 1854; **17**, 1916; **18**, 2842; **21**, 645, 907).

Pentamethylphenol, F. 125°, Kp. 267° (B. **18**, 1826).

Derivate der einwertigen Phenole.

Das Verhalten der Phenole wird am Beispiel des Phenols selbst besprochen, von dem bei seiner leichten Zugänglichkeit mehr Abkömmlinge dargestellt sind, als von den Homologen. Nur wenn die Abkömmlinge eines Homologen theoretisch oder praktisch wichtig geworden sind, werden sie im Anschluss an die entsprechenden Phenolabkömmlinge erwähnt.

Alkoholaether des Phenols. 1. Wie die Aether der aliphatischen Alkohole, so entstehen die Phenolaether durch Einwirkung von Alkylhaloïden auf Phenolate. Man erhitzt das Phenol mit Kalilauge und Jodalkyl, oder leitet Methylchlorid über Phenolnatrium bei 200° (B. **16**, 2513).

Ferner entstehen sie: 2. aus Alkaliphenolaten mit alkylschwefelsauren Salzen in wässeriger oder alkoholischer Lösung (B. **19**, R. 139). 3. Durch Zersetzung von Benzoldiazoverbindungen mit Alkoholen neben Kohlenwasserstoffen (B. **25**, 1973) (S. 129). 4. Durch Erhitzen der Phenylkohlensäurealkylester (S. 190) unter Abspaltung von CO_2: $C_6H_5OCOOCH_3 = C_6H_5OCH_3 + CO_2$ (B. **42**, 2237).

5. Durch Diazomethan werden die Phenole schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Stickstoffentwicklung in ihre Methylaether übergeführt (B. **28**, 857):

$$C_6H_5OH + CH_2N_2 = C_6H_5OCH_3 + N_2.$$

Auch Dimethylsulfat $(CH_3)_2SO_4$, p-Toluolsulfonsäureester (S. 174) u. a. m. sind als praktische Alkylirungsmittel der Phenole empfohlen worden (A. **327**,

120; B. **27**, R. 955). 5. Durch Erhitzen der Phenolaether von Phenolcarbonsäuren mit Kalk oder Baryt:

$$\underset{\text{Anissäure}}{CO_2H[1]C_6H_4[4]OCH_3} \xrightarrow{-CO_2} \underset{\text{Anisol.}}{C_6H_5OCH_3}$$

Durch Kochen mit Alkalien werden die Phenolaether nicht verändert. Erst bei längerem Erhitzen mit alkohol. Kali auf höhere Temperatur tritt Spaltung zu Phenol ein (B. **34**, 1812); die Aether mehrwertiger Phenole werden hierbei partiell verseift; aus Veratrol (S. 209) entsteht Guajacol (S. 209) (C. 1898 I, 456). Beim Erhitzen mit HJ-, HBr- oder HCl-Säure werden die meisten Phenolalkylaether in ihre Generatoren gespalten: $C_6H_5OCH_3 + HJ = C_6H_5OH + CH_3J$. Diese leichte Abspaltbarkeit von CH_3J und C_2H_5J beim Erhitzen der Phenolaether mit conc. Jodwasserstoffsäure, lässt sich zur quantitativen Bestimmung der in einer Verbindung vorhandenen Anzahl von Methoxyl- resp. Aethoxylgruppen verwerthen, indem man das abgespaltene CH_3J resp. C_2H_5J durch Einleiten in eine alkoholische Silbernitratlösung in Jodsilber überführt und in dieser Form zur Wägung bringt (Zeisel, M. **6**, 989; **7**, 406). Auch durch Al_2Cl_6 werden die Phenolaether zerlegt (B. **25**, 3531); Phosphorpentachlorid bewirkt nur Chlorirung im Kern (B. **28**, R. 612). Gegen Cl, Br, J, NO_3H und SO_4H_2 verhalten die Phenolaether sich wie aromatische Kohlenwasserstoffe.

Anisol, Phenolmethylaether $C_6H_5OCH_3$, Kp. 152°, D_{15} 0,991. Bildung aus Anissäure oder p-Methoxybenzoësäure (s. d.); über sein Verhalten bei der Zinkstaubdestillation s. C. 1904 I, 1005.

Phenetol, Phenolaethylaether $C_6H_5OC_2H_5$, Kp. 172°, $D._0$ 0,9822. **Isoamylaether**, Kp. 225°.

Bromaethylphenylaether $BrCH_2.CH_2.OC_6H_5$, F. 39° (J. pr. Ch. [2] **24**, 242). **Bromaethenylphenylaether** $BrCH:CHOC_6H_5$, $Kp._{15}$ 116°, aus Acetylendibromid mit Phenolkalium, giebt mit alkohol. Kali behandelt **Phenoxyacetylen** $C_6H_5.OC{\equiv}CH$, $Kp._{35}$ 75°, ein leicht zersetzliches Oel, welches leicht normale Acetylensalze $C_6H_5OC{:}CAg$, $(C_6H_5OC{:}C)_2Cu_2$, $C_6H_5OC{\cdot}CNa$ bildet (B. **36**, 289).

Phenolmethylenaether $CH_2(OC_6H_5)_2$, F. 81°, Kp. 165° (B. **40**, 2789). **Phenolaethylenaether, Glycoldiphenylaether** $C_6H_5OCH_2CH_2OC_6H_5$, F. 95°, ist isomer mit **Phenolacetal** $(C_6H_5O)_2CHCH_3$, F. 10°, Kp. 175°, welches aus Phenolkalium mit Aldehydchlorid erhalten wird (C. 1900 I, 813). **Glycolmonophenylaether**, $Kp._{80}$ 165° (B. **29**, R. 289). **Glycerinmonophenylaether** $C_6H_5OCH_2.CHOH.CH_2OH$, F. 70°, entsteht durch Erhitzen von Phenol mit Glycerin unter Zusatz von Natriumacetat (M. **29**, 951), oder durch Anlagerung von Wasser an den **Phenylglycidaether** $C_6H_5OCH_2CH\overset{O}{—}CH_2$, Kp. 242°, den man neben dem **Glycerindiphenylaether** $C_6H_5OCH_2.CHOH.CH_2OC_6H_5$, F. 82°, durch Umsetzung von Phenolnatrium mit Epichlorhydrin erhält (C. 1908 I, 2032; 1910 I, 1134).

Phenoxalkylamine. **β-Phenoxaethylamin** $NH_2CH_2CH_2OC_6H_5$, Kp. 228° (B. **24**, 189). **γ-Phenoxypropylamin** $NH_2CH_2CH_2CH_2OC_6H_5$, Kp. 241° (B. **24**, 2637). **δ-Phenoxybutylamin** $NH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OC_6H_5$, Kp. 255° (B. **24**, 3232).

Phenolaether von Aldehyd- und Ketonalkoholen und Alkoholsäuren werden aus den entsprechenden gechlorten Aldehyden, Ketonen und Carbonsäuren mit Phenolnatrium erhalten: **Phenoxyacetaldehyd**

$C_6H_5O.CH_2CHO$, Kp.$_{30}$ 119° (B. **28**, R. 295). **Phenoxyaceton,** *Phenacetol* $C_6H_5OCH_2COCH_3$, Kp. 230°, wird durch conc. Schwefelsäure zu *Methylcumaron* (s. d.) condensirt (B. **28**, 1253; **35**, 3553). **Phenoxyessigsäure** $C_6H_5OCH_2COOH$, F. 96°, isomer mit Mandelsäure $C_6H_5CH(OH).COOH$, aus Monochloressigsäure und Phenolkalium bei 150°, sowie durch Oxydation von Phenoxyacetaldehyd erhalten, wirkt stark antiseptisch (B. **19**, 1296; **27**, 2796). Phenoxyacetylchlorid $C_6H_5OCH_2COCl$, Kp.$_{60}$ 169° s. B. **35**, 3560. **Diphenoxyessigsäure** $(C_6H_5O)_2CHCO_2H$, F. 91° (B. **27**, 2796). α- und γ-**Phenoxybuttersäure,** F. 99° und 60° (B. **29**, 1421). Homologe α-Phenoxyfettsäuren s. B. **33**, 924, 1249.

α-**Phenoxyacetessigester** $CH_3COCH(OC_6H_5)CO_2C_2H_5$, aus Phenolnatrium und α-Chloracetessigester, bildet ein dickes Oel, das durch conc. SO_4H_2 zu *Methylcumarilsäureester* condensirt wird. **Phenoxyfumarsäureester** $C_6H_5OC(CO_2R):CHCO_2R$ aus Phenolnatrium und Acetylendicarbonsäureester (C. 1900 II, 1210).

Phenylaether. **Phenylaether, Diphenyloxyd** $(C_6H_5)_2O$, F. 28°, Kp. 252°, krystallisirt in langen Nadeln, riecht geraniumartig, entsteht durch Destillation von benzoësaurem Kupfer (neben Benzoësäurephenylester) und durch Erwärmen eines Gemenges von schwefelsaurem Diazobenzol mit Phenol (B. **25**, 1973); ferner beim Erhitzen von Phenol mit $ZnCl_2$ auf 350° oder besser mit Al_2Cl_6 (B. **14**, 189). In sehr glatter Reaction erhält man Phenylaether durch Erhitzen von Phenolkalium mit Halogenbenzolen bei Gegenwart von Kupferbronze (A. **350**, 83). Nitrohalogenbenzole reagiren mit Phenolkalium auch ohne Anwesenheit von Kupfer.

o-**Nitrophenylaether** $C_6H_5O.C_6H_4.NO_2$, Kp.$_{60}$ 235°. o,o'-**Dinitrophenolaether** $(NO_2.C_6H_4)_2O$, F. 114° (B. **20**, 1880, 2084; C. 1903 I, 634).

Säureester des Phenols. Die *Säureester* entstehen durch Einwirkung der Säurechloride oder Säureanhydride auf die Phenole oder ihre Salze; ferner durch Erwärmen der Phenole mit Säuren und $POCl_3$.

Um in den mehrwerthigen Phenolen alle Hydroxylwasserstoffe durch Acetylgruppen zu substituiren, empfiehlt es sich, dieselben mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zu erhitzen.

Beim Kochen mit Alkalien oder selbst mit Wasser werden sie, gleich allen Estern, in ihre Componenten gespalten.

Ester anorganischer Säuren. **Sulfonsäurephenylester,** *phenylschweflige Säure* ist in freiem Zustand nicht bekannt, sein Natriumsalz $NaSO_2OC_6H_5$ entsteht bei der Einwirkung von SO_2 auf Phenolnatrium. Mit CH_3J entsteht daraus Methylsulfonsäurephenylester $CH_3SO_2OC_6H_5$ (vgl. B. **25**, 1875). Salze von Sulfonsäurearylestern bilden sich auch aus den Phenolen mit Natriumbisulfit; sie sind durch Reactionsfähigkeit ausgezeichnet; bei einigen wird beim Erhitzen mit Ammoniak die OSO_2Na-Gruppe durch NH_2 ersetzt (C. 1901 II, 1136).

Phenylschwefelsäure $C_6H_5.O.SO_3H$, ist in freiem Zustande nicht bekannt, da sie, aus ihren Salzen durch conc. Salzsäure ausgeschieden, sogleich in Phenol und Schwefelsäure zerfällt. Ihr Kaliumsalz $C_6H_5.O.SO_3K$ bildet in kaltem Wasser schwer lösliche, blätterige Krystalle und findet sich im Harn von Herbivoren, wie auch nach dem Genusse von Phenol im Harn des Menschen und Hundes. Synthetisch entsteht es durch Erhitzen von Phenolkalium mit pyroschwefelsaurem Kalium in wässeriger Lösung (Baumann, B. **9**, 1715), sowie aus Phenol und Chlorsulfonsäure mittelst Pyridin in CS_2-Lösung und darauffolgender Behandlung mit KOH (C. 1901 I, 313). Die Phenylschwefelsäuren sind in neutraler und alkalischer

Lösung beständig, beim Erwärmen mit Mineralsäuren werden sie aber rasch gespalten. Beim Erhitzen von phenylschwefelsaurem Kalium im Rohr geht es glatt in p-phenolsulfosaures Kalium über.

Phenylester der Phosphorsäuren. Durch Einwirkung von PCl_3 und $POCl_3$ entstehen (A. **239**, 310; **253**, 120; B. **30**, 2369):

Phenylphosphorigsäurechlorid .	$C_6H_5O.PCl_2$,	Kp.₁₁ 90°
Diphenylphosphorigsäurechlorid	$(C_6H_5O)_2PCl$,	» 172°
Triphenylphosphit	$(C_6H_5O)_3P$,	» 220°
Phenylphosphorsäurechlorid . .	$(C_6H_5O)POCl_2$	» 121°
Diphenylphosphorsäurechlorid .	$(C_6H_5O)_2POCl$,	$Kp._{14}$ 195°
Triphenylphosphat, F. 49° . .	$(C_6H_5O)_3PO$,	$Kp._{11}$ 245°

Letzteres wird am besten durch Schütteln von alkalischer Phenollösung mit Phosphoroxychlorid erhalten. Die beiden Phenylphosphorigsäurechloride addiren Chlor: Phenylphosphorsäuretetrachlorid $C_6H_5OPCl_4$, Diphenylphosphorsäuretrichlorid $(C_6H_5O)_2PCl_3$.

Ueber Sulfophosphate des Phenols, z. B. **Triphenylsulfophosphat** $(C_6H_5O)_3PS$, F. 53°, s. B. **31**, 1094.

Phenylsilicate (B. **18**, 1679).

Phenylester von Monocarbonsäuren. **Phenylformiat** (J. pr. Ch. [2] **31**, 467). **Orthoameisensäurephenylester** $CH(OC_6H_5)_3$, F. 76°, $Kp._{50}$ 265°, aus Phenolkalium und Chloroform (B. **18**, 2656).

Phenylacetat $CH_3COOC_6H_5$, Kp. 195° (B. **18**, 1716). **Orthoessigsäurephenylester** $CH_3C(OC_6H_5)_3$, F. 98° (B. **24**, 3678).

Phenylcarbonate. Die freie Phenylkohlensäure ist nicht bekannt, wohl aber das **Phenylnatriumcarbonat** $C_6H_5OCO_2Na$, das bei der Einwirkung von CO_2 auf Phenolnatrium, namentlich unter Druck entsteht; ein weisses Pulver, das durch Wasser zerlegt wird. Beim Erhitzen unter Druck auf 120—130° lagert es sich glatt in *Phenolnatrium-o-carbonsäure* $NaOC_6H_4COOH$ um, ähnlich wie aus Phenylschwefelsäure Phenolsulfosäure entsteht (s. o.). Mit Phenolnatrium auf 190° erhitzt bildet phenylkohlensaures Natrium *Dinatriumsalicylat* (s. d.) und Phenol (B. **38**, 1375).

Phenylcarbonat, Kohlensäurephenylester $CO(OC_6H_5)_2$, F. 78°, $Kp._{15}$ 168°, entsteht durch Erhitzen von Phenol mit Phosgen $COCl_2$ auf 150°, leichter durch Einleiten von Phosgen in Phenolnatriumlösung (J. pr. Ch. [2] **17**, 139; B. **17**, 287; **35**, 3434). Er krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadeln. Durch Erhitzen mit Natronhydrat auf 200° bildet er *salicylsaures* Natron (s. d.). Beim Erhitzen mit NH_3 bildet er Harnstoff (B. **23**, 694). *Gemischte* Carbonate von Phenyl mit Alkylen, wie **Phenylaethylcarbonat** $CO_3(C_2H_5)(C_6H_5)$, entstehen durch Einwirkung der Chlorameisensäureester auf die Natriumsalze der Phenole oder von Alkoholen auf Chlorameisensäurephenylester, die man aus Phosgen mit Phenolen erhält (C. 1899 II, 825); sie bilden sich auch beim Erhitzen von Phenylcarbonat mit den Alkoholen bei Gegenwart von Harnstoff (C. 1898 II, 476). Beim Erhitzen gehen sie unter Abspaltung von CO_2 in Phenolalkylaether über (B. **42**, 2237).

Diphenylthiokohlensäureester $C_6H_5OCSOC_6H_5$, F. 106° (B. **27**, 3410; C. 1906 II, 1760). **Carbaminsäurephenylester,** *Phenylurethan* $NH_2COOC_6H_5$, F. 141°, erhält man auch beim Eintragen von Knallquecksilber in erhitztes Phenol (B. **33**, 51; A. **244**, 43). **Phenylcarbaminsäurephenylester** $C_6H_5NH CO_2C_6H_5$, F. 124°, aus Carbanil (S. 106) und Phenol (B. **18**, 875; **27**, 1370). **Diphenylcarbaminsäurephenylester** $(C_6H_5)_2NCOOC_6H_5$, F. 105°, aus Diphenylharnstoffchlorid und Phenol (B. **40**, 1833). **Phenylthiocarbaminsäurephenylester** $C_6H_5O.CSNHC_6H_5$, F. 148°, beim Erhitzen von Phenylsenföl mit Phenol auf 280° (B. **29**, R. 177). **Phenylimidokohlensäurephenylester** $C_6H_5N:C(OC_6H_5)_2$,

F. 136°, aus Isocyanphenylchlorid (S. 107) und Natriumphenolat (B. **28**, 977). **Allophansäurephenylester** $NH_2.CONHCO_2C_6H_5$, krystallisirt, entsteht durch Einleiten von Cyansäuredämpfen in Phenol.

Phenylester von Dicarbonsäuren. **Oxalsäurephenylester** $(COOC_6H_5)_2$, F. 136°, $Kp._{15}$ 191° (B. **35**, 3437). **Oxalsäureaethylphenylester** $COOC_2H_5$ $COOC_6H_5$, Kp. 236°, aus Aethyloxalsäurechlorid (Bd. I). **Malonsäurediphenylester**, F. 50° (B. **35**, 3455). **Bernsteinsäurephenylester**, F. 118°, Kp. 330°. **Fumarsäurephenylester**, F. 161°, zerfällt beim langsamen Destilliren in CO_2, Zimmtsäurephenylester (s. d.) und in Stilben (s. d.) (B. **18**, 1948).

Substitutionsproducte der Phenole.

Halogenphenole. Bildungsweisen. 1. Die Einwirkung von Chlor und Brom auf Phenole findet sehr leicht statt; so fällt Brom aus wässeriger Phenollösung quantitativ [1OH,2,4,6]-Tribromphenol. Chlor und Brom treten in Ortho- und in Parastellung, es entstehen zunächst die [1,2]- und [1,4]-Mono-, dann die [1,2,4]-Di- und schliesslich die [1,2,4,6]-Trisubstitutionsproducte. Bei 150—180° entstehen durch Chlor oder durch Bromdampf reichliche Mengen o-Chlor und o-Bromphenol (B. **27**, R. 957). Sulfurylchlorid, welches leicht chlorirend auf die freien Phenole (nicht aber deren Aether) wirkt, liefert p-Chlorphenol (C. 1898 I, 1051). Die Jodsubstitutionsproducte entstehen durch Eintragen von Jod und Jodsäure in die Lösung von Phenol in verdünnter Kalilauge (Kekulé, A. **137**, 161):

$$5C_6H_5OH + 2J_2 + JO_3H = 5C_6H_4J.OH + 3H_2O$$

oder durch Einwirkung von Jod und Quecksilberoxyd. Im letzteren Falle entsteht vorzugsweise 2,4-Dijodphenol.

2. In den Phenolsulfosäuren und Phenolcarbonsäuren werden durch Einwirkung von Chlor und Brom die in o- und p-Stellung zum Phenolhydroxyl befindlichen Sulfo- und Carboxylgruppen durch Halogen ersetzt (B. **42**, 4361). 3. Aus den substituirten Anilinen, durch Ersatz der Gruppe NH_2 mittelst der Diazoverbindungen durch Hydroxyl; diese Reaction führt zu den reinen Monohalogenphenolen. 4. Aus den Nitrophenolen unter Ersatz des Nitroyls vermittelst der Amido- und Diazoderivate durch Halogene. 5. Durch Destillation der substituirten Phenolcarbonsäuren mit Kalk oder Baryt.

Verhalten. 1. Durch Eintritt von Halogenatomen wird der säureartige Character des Phenols beträchtlich erhöht; so zersetzt Trichlorphenol leicht die Alkalicarbonate. 2. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird das Halogen durch die Hydroxylgruppe ersetzt (S. 182). Es tritt aber bei dieser Reaction, besonders bei hoher Schmelztemperatur, das Hydroxyl häufig nicht an die Stelle des Halogens, sondern es entstehen unter Umlagerung die beständigen Isomeren; so bilden alle drei Chlorphenole Resorcin, daher ist die Kalischmelze zu Constitutionsbestimmungen unbrauchbar.

3. Durch Einwirkung von Natriumamalgam werden die Halogene durch Wasserstoff ersetzt.

4. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf bromsubstituirte Phenole werden die in o- oder p-Stellung zum Hydroxyl befindlichen Bromatome leicht durch Nitroyl ersetzt (J. pr. Ch. [2] **61**, 561; A. **333**, 346).

Monohalogenphenole. Besonders die Monochlorphenole zeichnen sich durch einen unangenehmen, lange anhaftenden Geruch aus. Beim Schmelzen mit Kali liefern die Brom- und Jodphenole, die bei niedrigerer Temperatur als die Chlorphenole angegriffen werden, die entsprechenden Dioxybenzole. Je höher die Temperatur der Schmelze bei den o- und p-Verbindungen steigt, um so mehr Resorcin oder m-Dioxybenzol wird erhalten, die drei isomeren Monochlorphenole liefern Resorcin:

	Ortho-		Meta-		Para-		
	F.	Kp.	F.	Kp.	F.	Kp.	
Chlorphenol	7°	176°	28°	212°	41°	217°	
Bromphenol	flüssig	195°	32°	236°	66°	238°	
Jodphenol	43°	—	40°	—	94°	—	(B. **20**, 3019).

Jodanisole und -phenetole s. B. **29**, 997, 1409, 2595.

Polyhalogenphenole. Bei der unmittelbaren Substitution entstehen besonders leicht die [2,4]-Di- und [2,4,6]-Trihalogenphenole; bei lange andauernder Chlorirung der Phenole wird schliesslich ein Tetrachlorphenol erhalten (C. 1903 I, 232). — Ueber Jodirung des Phenols s. a. C. 1901 I, 1004; 1902 I, 638, 868.

[2,4]-Dichlorphenol F. 43°, Kp. 210°
[2,5]-Dichlorphenol » 58°, » 211°
[2,4]-Dibromphenol » 40°, —
[2,4]-Dijodphenol » 72°, —
[2,4,6]-Trichlorphenol F. 68°, Kp. 244°
[2,4,6]-Tribromphenol » 92°, —
[2,3,5]-Tribromphenol » 92°, (B. **39**, 4251)
[2,4,6]-Trijodphenol » 156°, —
[3,5,6]-Trijodphenol » 114° (C. 1904 I, 266).
[2,3,4,6]-Tetrachlorph. F. 70° (B. **37**, 4013). Pentachlorph. F. 186° (B. **28**, R. 150).
[2,3,4,6]-Tetrabromph. » 120° (A. **137**, 209). Pentabromph. » 225°.

Die S i l b e r s a l z e des Tribromphenols, sowie einiger anderer polygebromter Phenole existiren in einer labilen orangeroten und einer stabilen weissen Modification. Die Ursache dieser Allotropie ist noch unerklärt (B. **40**, 4875).

Tri-, Tetra- und Pentachlor- und -bromphenole addiren Chlor und Brom, indem sie in gechlorte und gebromte *Oxodi-* und *Oxotetrahydrobenzole* übergehen, aus denen durch Reduction die Halogenphenole regenerirt werden können (B. **37**, 4010). Aus Tribromphenol entsteht bei weiterem Bromzusatz: **Tribromphenolbrom** $C_6H_2Br_4O$, F. 148° (A. **302**, 133; C. 1902 II, 358), welches leicht in Tribromphenol zurückverwandelt, bei der Behandlung mit conc. SO_4H_2 aber zu Tetrabromphenol $C_6Br_4H(OH)$ umgelagert wird und beim Digeriren mit Bleiacetat Dibromchinon (S. 225) liefert; es ist daher als p-*Ketodihydrotetrabrombenzol* aufzufassen (B. **33**, 673; C. 1902 I, 469):

$$HO\overset{Br\ H}{\underset{Br\ H}{\text{———}}}Br \longrightarrow O\overset{Br\ H}{\underset{Br\ H}{\text{———}}}Br_2 \longrightarrow O\overset{Br\ H}{\underset{Br\ H}{\text{———}}}O.$$

Trichlorphenol wird durch NO_3H zu Dichlorchinon oxydirt (C. 1908 I, 1776).

Nitrophenole.

Die Nitrirung der Phenole findet, ähnlich wie die der Aniline, sehr leicht statt. Durch Eintritt der Nitrogruppen wird der säureartige Character der Phenole beträchtlich erhöht. Die Nitrophenole zersetzen kohlensaure Alkalien (vgl. indessen C. 1898 II, 596). Das Trinitrophenol verhält sich ganz wie eine Säure; sein Chloranhydrid $C_6H_2(NO_2)_3Cl$ reagirt mit Wasser unter Rückbildung von Trinitrophenol (S. 74). Der Benzol-

rest der Nitrophenole kann leicht durch Halogene substituirt werden, während die Nitrokohlenwasserstoffe sich nur schwierig chloriren lassen.

Die Nitrogruppen ersetzen die o- und p-Wasserstoffatome zum Hydroxyl, sie treten zu einander in Metastellung nach dem Schema:

$$C_6H_5OH\begin{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{Bmatrix}[1]OH\\ [2]NO_2\end{Bmatrix} \rightarrow C_6H_3\begin{Bmatrix}[1]OH\\ [2]NO_2\\ [6]NO_2\end{Bmatrix} \\ \rightarrow C_6H_4\begin{Bmatrix}[1]OH\\ [4]NO_2\end{Bmatrix} \rightarrow C_6H_3\begin{Bmatrix}[1]OH\\ [2]NO_2\\ [4]NO_2\end{Bmatrix}\end{cases} \rightarrow C_6H_2\begin{Bmatrix}[1]OH\\ [2]NO_2\\ [4]NO_2\\ [6]NO_2\end{Bmatrix}.$$

Während die farblosen, oder schwach gelb gefärbten, freien Nitrophenole zweifellos als wahre Phenole aufzufassen sind, leiten sich die intensiv gelb bis roth gefärbten Salze der Nitrophenole, ähnlich wie bei den aliphatischen Nitroverbindungen, wahrscheinlich von einer hypothetischen Nitronsäure folgenden Baues $O{=}C_6H_4{=}N\langle^{O}_{OH}$ ab, die man als aci-Nitrophenolform bezeichnet (B. **39**, 1084).

Eine wesentliche Stütze für diese Annahme liefert die Beobachtung, dass die Aether der Nitrophenole in zwei isomeren Reihen existiren (B. **39**, 1073). Neben den farblosen, normalen Nitrophenolaethern entstehen durch Einwirkung von Halogenalkylen auf die Silbersalze der Nitrophenole intensiv roth gefärbte, sehr unbeständige Aether, welche von selbst in die farblosen isomeren Aether übergehen und bereits durch Wasser rasch unter Rückbildung der Nitrophenole verseift werden. Diese labilen Aether entsprechen den stark gefärbten Nitrophenolsalzen und besitzen sehr wahrscheinlich ebenfalls chinoide Structur: $O{=}C_6H_4{=}N\langle^{O}_{OCH_3}$. Von den m-Nitrophenolen konnten bisher, in Uebereinstimmung mit der Nichtexistenz von m-Chinonen, nur die normalen, farblosen Aether erhalten werden.

Mononitrophenole. $NO_2.C_6H_4.OH$. Bei der Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Phenol entstehen o- und p-Mononitrophenol, in der Kälte vorherrschend die Paraverbindung, bei —67° unter Anwendung des electrischen Funkens fünfmal mehr p-Verbindung als bei —40° (B. **26**, R. 362). Man trennt die o- von der p-Verbindung durch Destillation mit Wasserdampf, mit dem die p-Verbindung nicht flüchtig ist. Auch durch Stickstoffdioxyd wird Phenol bei Gegenwart von SO_4H_2 nitrirt (B. **24**, R. 722).

o-Nitrophenol wird neben wenig Paraverbindung auch aus Nitrobenzol beim Erwärmen mit trockenem Kalihydrat (S. 71) sowie aus dem Einwirkungsproduct von Natriummetall auf Nitrobenzol beim Durchleiten von Luft erhalten. o- und p-Nitrophenol erhält man auch durch Erhitzen der entsprechenden Chlor- und Bromnitrobenzole mit Kalilauge auf 120°, während m-Bromnitrobenzol hierbei nicht reagirt (S. 73). Desgleichen entstehen Ortho- und Paranitrophenol aus den entsprechenden Nitranilinen durch Erhitzen mit Alkalien (S. 112). m-Nitrophenol wird aus m-Nitranilin, aus gew. Dinitrobenzol, durch Kochen des Diazoniumsulfats mit verd. Schwefelsäure dargestellt. p-Nitrophenol ist auch synthetisch aus Nitromalonsäurealdehyd mit Aceton erhalten worden (S. 43). Aus p-Nitroso-

phenol (S. 196) wird es durch Oxydation mit Salpetersäure gewonnen (C. 1903 I, 144). o-Nitrophenol entsteht neben Polynitrophenolen beim Nitriren von Benzol (vgl. S. 70) bei Gegenwart von Quecksilbernitrat (D.R.-P. 194 883, 214 045).

o-Nitrophenol, F. 45°, Kp. 214°, Methylaether, F. +9°, Kp. 265°.
m-Nitrophenol, » 96°, » — Methylaether, » 38°, » 254°.
p-Nitrophenol, » 114°, » — Methylaether, » 48°, » 260°.

o- und m-Nitrophenol bilden gelbe Krystalle, das letztere ist in Wasser ziemlich löslich. Die o-Verbindung riecht eigentümlich und schmeckt süsslich, ihr Natriumsalz bildet dunkelrothe Prismen. Das p-Nitrophenol krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Nadeln, sein Kaliumsalz krystallisirt mit $2H_2O$ in goldgelben Nadeln. Mit HgO oder Mercuriacetat liefern die Nitrophenole zunächst echte Mercurisalze der Phenole $(NO_2C_6H_4O)_2Hg$, die unter Wanderung des Hg an den Kern in **Mercurinitrophenole** übergehen. Diese letzteren bilden leicht intensiv gefärbte **Mercurianhydride**, die sich wahrscheinlich von der Formel $O{:}C_6H_3{<}^{NO}_{Hg}{>}O$ ableiten (B. 39, 1105). Durch Bromiren geht das p-Nitrophenol in [1OH,2,6,4]-**Dibrom-p-nitrophenol**, F. 141°, über; [4,6]-**Dibrom-2-nitrophenol**, F. 117°, entsteht aus 2,4,6-Tribromphenol mit Aethylnitrit in alkohol. Lösung, vgl. S. 192: Ersatz von Brom durch NO_2 in bromirten Phenolen.

Dinitrophenole $(NO_2)_2C_6H_3OH$. α- oder [1OH,2,4]-**Dinitrophenol**, F. 114°, und β- oder [1OH,2,6]-**Dinitrophenol**, F. 64°, entstehen beim Nitriren von Phenol und von o-Nitrophenol, die α-Verbindung auch aus p-Nitrophenol, ferner aus m-Dinitrobenzol mit alkalischem Ferridcyankalium. Der α-Methylaether, F. 86°, wird mit Ammoniak beim Erhitzen in [1NH₂,2,4]-Dinitranilin umgewandelt (vgl. Pikrinsäure). Durch Nitriren von [1,3]-Nitrophenol entstehen drei isomere Dinitrophenole, welche bei 104°, 134° und 141° schmelzen (C. 1903 I, 509). Durch weiteres Nitriren geben sie *Trinitrophenole* und *Trinitroresorcin* (S. 212). sym.-**Dinitrophenetol** $C_2H_5O[1]C_6H_4[3,5](NO_2)_2$, F. 96°, wird durch Einwirkung von Natriumaethylat auf Trinitrobenzol erhalten (C. 1906 I, 833).

Trinitrophenole. Pikrinsäure $(NO_2)_3C_6H_2.OH$, F. 122°, entsteht durch Nitrirung von Phenol, von [1,2]- und [1,4]-Nitrophenol und der beiden Dinitrophenole; ferner durch Oxydation von sym. Trinitrobenzol mit Ferridcyankalium, sie ist daher [1OH,2,4,6]-Trinitrophenol. Sie entsteht ferner bei der Behandlung vieler organischer Substanzen mit Salpetersäure, wie Indigo, Anilin, Harze, Seide, Leder, Wolle u. a. m.

Geschichte. Woulfe fand 1711, dass man durch Einwirkung von Salpetersäure auf Indigo eine Flüssigkeit erhält, welche Seide gelb färbt. 1799 stellte Welter durch Nitriren von Seide die Pikrinsäure zuerst rein dar, die nach ihrem Entdecker als Welter's *Bitter* bezeichnet wurde. Liebig nannte sie *Kohlenstickstoffsäure*, *Carbazotsäure*. Dumas analysirte die Säure und nannte sie *Pikrinsäure*, von πικρός bitter. Laurent erkannte 1842 in der Pikrinsäure einen Phenolabkömmling.

Eigenschaften. Die Pikrinsäure krystallisirt aus heissem Wasser und Alkohol in gelben Blättchen oder Prismen und schmeckt sehr bitter. Löst sich in 160 Th. kalten Wassers, ziemlich leicht in heissem Wasser. Sie färbt in saurem Bade Seide und Wolle schön grünstichig gelb. Sie sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt.

Verhalten. Mit vielen Benzolkohlenwasserstoffen, wie Benzol, Naphtalin, Anthracen, bildet die Pikrinsäure schön krystallisirende Verbindungen, die

zur Kennzeichnung und zur Trennung höherer aromatischer Kohlenwasserstoffe besonders geeignet sind. Durch Einwirkung von PCl_5 auf Pikrinsäure entsteht **Pikrylchlorid** (S. 74). Kocht man eine Lösung von Baryumpikrat mit Barythydrat, so entsteht Blausäure. Beim Erhitzen mit einer wässerigen Chlorkalklösung bildet sich Chlorpikrin $CCl_3(NO_2)$ (Bd. I). Durch Einwirkung von Cyankalium auf Pikrinsäure entsteht das **pikrocyamin- oder isopurpursaure Kalium** $C_8H_4N_5O_6K$, braune Blättchen mit grünem Goldglanz, das früher als *Grénat soluble* in den Handel kam, aber nicht mehr verwendet wird. Die aus ihrem Kaliumsalz durch Phosphorsäure abgeschiedene, dunkelviolett gefärbte Isopurpursäure besitzt ihren Umsetzungsproducten zufolge die Konstitution: $C_6[2,6](CN)_2[1,3](NO_2)_2[4,5](OH)(NHOH)$. Aehnlich wie Pikrinsäure verhalten sich auch die o,p- und o,o-Dinitrophenole und andere Polynitrophenolabkömmlinge gegen Cyankali (B. **37**, 1843, 4388; **38**, 3538, 3938).

Salze und Aether: Das **Kaliumsalz** $C_6H_2(NO_2)_3.OK$, krystallisirt in gelben Nadeln, die sich in 260 Th. Wasser von 15° lösen. Das **Natriumsalz** löst sich in 10 Th. Wasser von 15° und wird durch Sodalösung aus der Lösung ausgeschieden. Das **Ammoniumsalz** bildet grosse schöne Nadeln und findet zu Explosionsgemengen Anwendung. Beim Erhitzen oder durch Stoss explodiren alle pikrinsauren Salze sehr heftig.

Methylaether, F. 65°, entsteht durch Nitriren von Anisol. **Aethylaether**, F. 78°; mit Natriumalkoholaten bilden diese Aether in ähnlicher Weise wie das Trinitrobenzol (S. 73) additionelle Salze (C. 1898 II, 284). **aci-Trinitrophenolmethylaether** $O:C_6H_2(NO_2)_2:N{\lt}^{O}_{OCH_3}$, F. 40—42°; **Aethylaether**, F. 52°.

β-Trinitrophenol, F. 96°, **γ-Trinitrophenol**, F. 117°, sind beim Nitriren der aus m-Nitrophenol entstehenden Dinitrophenole erhalten worden.

Tetranitrophenol, F. 130°, goldgelbe Nadeln, durch Oxydation von Dichinoyltrioxim (S. 229), ist sehr explosiv (B. **30**, 184). **Tetranitroanisol**, F. 154° (C. 1904 II, 205).

Nitrokresole. **o-Nitro-p-kresol** $NO_2[2]CH_3[4]C_6H_3OH$, F. 77° und **p-Nitro-o-kresol**, F. 118°, stellt man rein aus den entsprechenden Nitrotoluidinen dar; **o-Nitro-p-kresol** erhält man ausserdem leicht durch Nitriren von p-Kresolcarbonat und Verseifen der entstehenden Verbindung (C. 1909 I, 965). Durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure wird es unter Bildung von Acetylacrylsäure gespalten, vgl. S. 46 und B. **42**, 577. Durch weiteres Nitriren der Methylaether des o-Nitro-p-kresols und des p-Nitro-o-kresols werden o-Dinitroverbindungen gewonnen (B. **34**, 2238). Durch Nitriren von o- und p-Kresol werden leicht Dinitroabkömmlinge erhalten (B. **15**, 1858), von denen das **[2,6]-Dinitro-p-kresol**, F. 84°, in Form seines Natriumsalzes unter dem Namen *Victoriaorange* oder *Safransurrogat* als orangegelber Farbstoff verwendet wurde. Das **Dinitro-o-kresol** wird in Form seiner Salzlösungen als Insekten-vertilgendes Mittel, besonders gegen die Nonnenraupe, als *Antinonnin* in den Handel gebracht (B. **27**, R. 316). Beim Nitriren von m-Kresol entsteht ein **Trinitrokresol** $(NO_2)_3C_6H(CH_3)OH$, F. 106°, das sich auch aus Nitrococcussäure (s. d.) bildet, sowie beim Nitriren von Thymol (S. 186) entsteht (C. 1901 II, 411). **Tetranitro-m-kresol**, F. 175° (C. 1908 I, 724), **Nitroxylenole** s. B. **42**, 2917; C. 1904 II, 1213.

Halogennitrophenole. Durch Einwirkung der Halogene auf die Nitrophenole oder durch Nitrirung der Halogenphenole sind zahlreiche Halogennitrophenole erhalten worden (vgl. C. 1899 I, 201).

Bemerkenswerth ist, dass **p-Nitro-o-jodanisol** $C_6H_3[4]NO_2[2]J[1]OCH_3$ sowohl aus o- als aus p-Jodanisol durch Nitriren gewonnen wird; im letzteren Falle findet also eine Wanderung des Jodatoms statt (B. **29**, 997).

Nitrosoverbindungen der Phenole.

Die sog. Nitrosophenole entstehen: 1. durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenole (Baeyer, B. **7**, 964), wobei die einwertigen Phenole nur Mononitrosoverbindungen bilden, während bei den zweiwertigen Metadioxybenzolen, wie Resorcin, Dinitrosoverbindungen entstehen:

a) Man lässt salpetrige Säure, aus Alkalinitrit und verdünnter Schwefelsäure oder Essigsäure, auf Phenole einwirken (B. **7**, 967; **8**, 614). b) Nitrite von Schwermetallen werden von den Phenolen selbst zerlegt (B. **16**, 3080). c) Aus Nitrosylschwefelsäure $NO.OSO_3H$ und Phenolen (A. **188**, 353; B. **21**, 429). d) Aus Amylnitrit und Natriumphenolaten (B. **17**, 803); Einwirkung von Aethylnitrit auf trisubstituirte Phenole s. A. **311**, 363.

2. Durch Kochen von p-Nitrosoalkylaminen, wie Nitrosodimethylanilin (S. 115), mit Alkalien:

$$NO[4]C_6H_4[1]N(CH_3)_2 + KOH = NO[4]C_6H_4[1]OK + HN(CH_3)_2.$$

3. Durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Chinone in wässeriger oder alkoh. Lösung, während durch freies Hydroxylamin die Chinone zu Hydrochinonen reducirt werden (B. **17**, 2061). Die letztere Bildungsweise spricht dafür, dass die Nitrosophenole Chinonmonoxime sind (Goldschmidt, B. **17**, 801). Es kommen demnach für das p-Nitrosophenol oder Chinonmonoxim drei Constitutionsformeln in Betracht (vgl. Chinone S. 221):

$$C_6H_4\langle{}^{OH}_{NO} \quad \text{und} \quad C_6H_4\langle{}^{O}_{N.OH} \quad \text{oder} \quad C_6H_4\langle{}^{O}_{N.OH}$$

p-Nitrosophenol Chinonmonoxim.

o-**Nitrosophenol** $HO.C_6H_4[2]NO$: Wie Anilin zu Nitrosobenzol (S. 77) so wird o-Anisidin (S. 197) durch Caro'sche Säure zu o-**Nitrosoanisol** $CH_3O C_6H_4[2]NO$, F. 103°, oxydirt; letzteres liefert durch Verseifung mittelst Bisulfat das o-Nitrosophenol, dessen Na-Salz dunkelrothe Blättchen bildet (B. **35**, 3036).

p-**Nitrosophenol, Chinonmonoxim** entsteht auch aus Nitrosobenzol (S. 78) durch Einwirkung von Natronlauge (B. **33**, 1954); es krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen feinen Nadeln, die sich leicht bräunen, aus Aether in grünbraunen grossen Blättern. Es löst sich in Wasser, Alkohol und Aether mit hellgrüner Farbe. Beim Erhitzen schmilzt es unter Zersetzung. Das Natriumsalz krystallisirt mit $2H_2O$ in roten Nadeln.

Die Bildungsweisen des Nitrosophenols aus Phenol mit salpetriger Säure und aus Nitroso-dialkylanilinen sprechen für die Nitrosoformel der Nitrosophenole, ebenso die Oxydation zu p-Nitrophenol mit Salpetersäure oder durch Ferridcyankalium in alkalischer Lösung.

Für die Chinonoximformel spricht die Bildung aus Chinon mit salzsaurem Hydroxylamin und die Umwandlung in Chinondioxim, die Bildung von Unterchlorigsäure-estern, wie $C_6H_4(O)NOCl$, bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Nitrosophenol, sowie der schwach basische Character der Nitrosophenole (B. **18**, 3198; **19**, 280). Durch Methyliren von Nitrosophenol entsteht nicht Nitrosoanisol, sondern Chinonmethoxim $O:C_6H_4:NOCH_3$, F. 83°; p-**Nitrosoanisol** $CH_3OC_6H_4[4]NO$, F. 23°, entsteht aus p-Anisidin durch Oxydation mit Sulfomonopersäure (Caro'scher Säure), oder

aus p-Anisolhydroxylamin mit Eisenchlorid (B. **37**, 44); es wird durch verd. Schwefelsäure leicht zu p-Nitrosophenol verseift (B. **35**, 3034).

Vielleicht kommt den freien Nitrosophenolen die Chinonoximformel zu, während die Salze sich von der Nitrosophenolformel ableiten (vgl. B. **32**, 3101).

Die Nitrosophenole lassen sich in Nitrosoaniline (S. 114) umwandeln. Durch Salzsäure wird Nitrosophenol in Dichloramidophenol verwandelt. Durch salpetrige Säure, wie auch durch Hydroxylamin entsteht p-Diazophenol:

$$HOC_6H_4NO \xrightarrow{NH_2OH} (HOC_6H_4N_2OH) \longrightarrow O{:}C_6H_4{:}N_2 \text{ (S. 200).}$$

In ähnlicher Weise bildet es mit den Aminen Azoverbindungen (S. 201). Phenylhydrazin reducirt glatt zu Amidophenol (B. **29**, R. 294); Einwirkung von Diazobenzolverbindungen s. B. **32**, 2935; A. **312**, 211. Fügt man zu dem Gemenge von Nitrosophenol mit Phenol wenig conc. Schwefelsäure, so entsteht eine dunkelrothe Färbung, die durch Kalilauge in dunkelblau übergeht (Liebermann'sche Reaction: S. 183).

Nitroso-o-kresol, F. 134°, aus o-Kresol (S. 185) und aus Toluchinon (S. 224); **Nitroso-m-kresol**, F. 155° (B. **21**, 729; C. 1900 I, 120). **Nitrosothymol**, F. 160° (B. **17**, 2061; A. **310**, 89).

Amidophenole.

Die Amidophenole entstehen durch Reduction der Nitro- und Nitrosophenole oder der Oxyazoverbindungen (S. 201, B. **38**, 2752). Bei den mehrfach nitrirten Phenolen findet durch Schwefelammonium eine teilweise, durch Zinn und Salzsäure eine Reduction sämtlicher Nitrogruppen statt (S. 82). Besondere Bildungsweisen siehe m- und p-Amidophenol.

Verhalten: Die freien Amidophenole zersetzen sich leicht, besonders an feuchter Luft im Licht. Die säureartige Natur der Phenole wird durch Eintritt der Amidogruppe abgeschwächt (vgl. indessen C. 1903 II, 717).

Aehnlich den o-Phenylendiaminen (S. 117) geben o-Amidophenole leicht heterocyclische Verbindungen, *Anhydrobasen*, den *Benzimidazolen* (s. d.) entsprechende *Benzoxazole*. Aehnliche Verbindungen leiten sich von den o-Amidothiophenolen (S. 205) ab: *Benzothiazole* (s. d.).

o-Amidophenol $NH_2[2]C_6H_4[1]OH$, F. 170°, ist in Wasser schwer löslich. **o-Anisidin** $NH_2[2]C_6H_4[1]OCH_3$, Kp. 218°.

o-Imidodiphenyloxyd, Phenoxazin $O\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}\rangle NH$ wird bei den heterocyclischen Verbindungen zusammen mit dem Thiodiphenylamin, dem Hydrophenazin und dem Phenazin abgehandelt, vgl. auch Brenzcatechin (S. 208).

Methylirung der Amidogruppe des o-Amidophenols (B. **23**, 246). Behandelt man o-Amidophenol in Methylalkohol mit Jodmethyl und Alkalilauge, und nach Beendigung der Methylirung mit Jodwasserstoff, so wird das Jodid einer Ammoniumbase und daraus mit feuchtem Silberoxyd das Ammoniumoxydhydrat selbst erhalten. Bei 105° verliert das Oxydhydrat Wasser und geht in eine dem Betaïn (s. Bd. I) ähnliche cyclische Ammoniumverbindung über: das **o-Trimethylammoniumphenol**, welches sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur in **o-Dimethylanisidin** umlagert. Das Chlorhydrat der Ammoniumbase zerfällt bei der Destillation in Chlormethyl und **o-Dimethylamidophenol**, F. 45°.

$C_6H_4\begin{cases}[1]N(CH_3)_3Cl\\ [2]OH\end{cases}$ ⟵ $C_6H_4\begin{cases}[1]N(CH_3)_3OH\\ [2]OH\end{cases}$ ⟶ $C_6H_4\begin{cases}[1]N(CH_3)_3\\ [2]\dot{O}\end{cases}$

o-Trimethylammoniumchloridphenol — o-Trimethylammoniumoxydhydratphenol — o-Trimethylammoniumphenol

⟶ $C_6H_4\begin{cases}[1]N(CH_3)_2\\ [2]OH\end{cases}$ o-Dimethylamidophenol — ↓ $C_6H_4\begin{cases}[1]N(CH_3)_2\\ [2]OCH_3\end{cases}$ o-Dimethylanisidin.

o-**Methylamidophenol** $CH_3NH[2]C_6H_4[1]OH$, entsteht aus o-Methylanisidin $C_6H_4(NHCH_3)OCH_3$, durch Salzsäure; sein schwefelsaures Salz kommt im Gemenge mit Hydrochinon (S. 214) unter dem Namen *Ortol* als photographischer Entwickler in den Handel (B. **32**, 3514); vgl. auch *Metol* C. 1903 I, 1129.

o-**Oxaethylanisidin** $HO.CH_2CH_2NH[2]C_6H_4[1]OCH_3$, Kp. 305°, aus o-Anisidin und Aethylenchlorhydrin.

o-**Formylamidophenol** $CHO.NHC_6H_4OH$, F. 129°, aus o-Amidophenol mit Ameisensäure, entsteht auch neben *Anthranil* (s. d.) aus o-Amidobenzaldehyd durch Oxydation mit Sulfomonopersäure, wahrscheinlich durch Umlagerung von o-*Hydroxylaminobenzaldehyd* $CHO.C_6H_4.NHOH$; geht beim Erhitzen auf 160—170° in *Benzoxazol* über (B. **36**, 2042). Acylirte o-Amidophenole s. C. 1907 I, 806.

o-**Oxyphenylurethan** $COOC_2H_5.NH[2]C_6H_4[1]OH$, F. 86°, entsteht bei der Reduction von o-Nitrophenylaethylcarbonat durch Umlagerung des zunächst auftretenden o-Amidophenylaethylcarbonats $NH_2[2]C_6H_4[1]O.COOC_2H_5$, Chlorhydrat, F. 151° (C. 1900 I, 413; 1904 II, 94, 695). Diese Umwandlung der O-Acylverbindungen der o-Amidophenole in die isomeren N-Acylverbindungen ist eine ganz allgemeine Reaction. Sie vollzieht sich mit solcher Leichtigkeit, dass die O-Acyl-o-Amidophenole meist nicht dargestellt werden können (vgl. die ähnlichen Umlagerungen bei den o-Oxybenzylaminen und o-Amidobenzylalkoholen und A. **332**, 159; **364**, 147).

o-**Oxyphenylharnstoff** $NH_2CONH[2]C_6H_4[1]OH$, F. 154°. o-**Oxyphenylsulfoharnstoff** $NH_2CSNH[2]C_6H_4[1]OH$, F. 161°.

o-**Oxydiphenylamin** $OH[2]C_6H_4[1]NH.C_6H_5$, F. 70°, entsteht durch Einwirkung von Acetyl- oder Benzoylsuperoxyd auf Diphenylamin (B. **42**, 4003).

Die Condensation der o-Amidophenole: 1. Das o-Amidophenol liefert mit Carbonsäuren: Benzoxazole, z. B. mit Essigsäure das μ-*Methylbenzoxazol*; 2. mit Phosgen das μ-*Oxybenzoxazol* oder *Carbonylamidophenol*. Die letztere Verbindung entsteht auch aus o-Oxyphenylharnstoff (s. o.) beim Erhitzen, ebenso giebt 3. der o-Oxyphenylsulfoharnstoff (s. o.) beim Erhitzen das sog. o-*Oxyphenylsenföl*. 4. Das o-Oxaethylanisidin (s. o.) verwandelt sich beim Erhitzen mit Salzsäure in *Phenmorpholin* (s. d.). 5. Oxydationsmittel führen das o-Amidophenol in *Oxyphenoxazim* (s. d.) über. Mit Brenzcatechin (S. 209) condensirt sich o-Amidophenol zu *Phenoxazin* (s. d.) selbst.

$C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\ [2]NH_2\end{cases}$ —CH_3CO_2H→ $C_6H_4\begin{cases}[1]O\\ [2]N\end{cases}\!\!>C.CH_3$ μ-Methylbenzoxazol Aethenylamidophenol

$C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\ [2]NH_2\end{cases}$ —$COCl_2$→ $C_6H_4\begin{cases}[1]O\\ [2]N\end{cases}\!\!>C.OH$ μ-Oxybenzoxazol- oder Carbonylamidophenol

$C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\ [2]NHCSNH_2\end{cases}$ —$-NH_3$→ $C_6H_4\begin{cases}[1]O\\ [2]N\end{cases}\!\!>CSH$ μ-Sulfhydrobenzothiazol oder Oxyphenylsenföl

$C_6H_4\begin{cases}[1]OCH_3\ \ OH\\ [2]NHCH_2CH_2\end{cases}$ —HCl→ $C_6H_4\begin{cases}[1]O\ \ \ CH_2\\ [2]NH-CH_2\end{cases}$ Phenmorpholin

$C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\ [2]NH_2\end{cases}$ —O→ $C_6H_4\begin{cases}[1]-O-[1']\\ [2]-N-[2']\end{cases}C_6H_2\begin{cases}NH_2\\ [5']O\end{cases}$ Oxyphenoxazim.

m-Amidophenol, F. 122°, aus m-Nitrophenol (B. **11**, 2101), aus der Oxaminsäureverbindung des m-Phenylendiamins (B. **28**, R. 30) durch Verschmelzen der Metanilsäure (S. 176) mit Aetznatron (B. **32**, 2112) und beim Erhitzen von Resorcin mit Salmiak und wässerigem Ammoniak auf 200°. **Monalkyl-m-amidophenole** (B. **27**, R. 953; vgl. B. **22**, R. 622). **Dimethyl-m-amidophenol** $C_6H_4(OH).N(CH_3)_2$, F. 87°; **Diaethyl-m-amidophenol**, Kp. gegen 280°. Das m-Amidophenol und seine Alkylderivate dienen zur Darstellung der *Rhodamin*farbstoffe (s. d.). Ueber die Einwirkung von Phosgen auf die alkylirten m-Amidophenole s. B. **29**, 501. **m-Phenol-trimethylammoniumhydroxyd** $C_6H_4[1]OH[3]N(CH_3)_3OH$ s. B. **29**, 1533.

p-Amidophenol schmilzt bei 184° unter Zers. und sublimirt. Es entsteht 1. aus p-Nitrophenol; 2. aus β-Phenylhydroxylamin (S. 80); 3. aus Nitrobenzol in schwefelsaurer Lösung durch den electrischen Strom, eine Bildung, die auf die Umlagerung von zunächst entstandenem β-Phenylhydroxylamin zurückzuführen ist (C. 1904 II, 1013); 4. aus [5]-Amidosalicylsäure durch CO_2-Abspaltung; 5. durch Erhitzen von p-Chlorphenol mit Ammoniak bei Gegenwart von Kupfer (C. 1909 I, 600). Durch Oxydation mit Silberoxyd liefert es Chinonmonoimin (S. 229). Mit Chromsäure oder PbO_2 und Schwefelsäure wird es zu Chinon oxydirt. Durch Chlorkalk entstehen aus ihm, wie auch aus seinen Halogensubstitutionsproducten, die Chinonchlorimine; p-Amidophenol wirkt auf Aldehyde und Ketone in verdünnter Essigsäure in derselben Weise und fast ebenso leicht wie Phenylhydrazin (B. **27**, 3005).

Aether des p-Amidophenols entstehen durch Reduction der p-Nitrophenolaether (B. **34**, 1935), sowie durch Umlagerung des β-Phenylhydroxylamins mit alkohol. SO_4H_2 (B. **33**, 3602). **Methylaether**, p-*Anisidin*, F. 56°, Kp. 246°.

p-Amidophenetol, p-Phenetidin $NH_2[4]C_6H_4[1]OC_2H_5$, Kp. 242°, **p-Acetamidophenetol** $CH_3CONH[4]C_6H_4[1]OC_2H_5$, F. 135°, aus dem p-Phenetidin durch Kochen mit Eisessig, findet als Antipyreticum unter dem Namen **Phenacetin** Anwendung. Bemerkenswerth ist die Spaltung des Phenacetins durch 80—90 pctge. Schwefelsäure in Essigaether und p-Amidophenol (A. **309**, 233). Bei andauerndem Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (B. **31**, 2788) wird das Phenacetin in **Diacetylphenetidin** $(CH_3CO)_2NC_6H_4OC_2H_5$, F. 54°, $Kp._{12}$ 182°, übergeführt, welches dem Phenacetin ähnlich wirkt, ebenso wie das **p-Aethoxyphenylsuccinimid**, *Pyrantin* $(CH_2CO)_2NC_6H_4OC_2H_5$, F. 155°, welches indessen die nachtheiligen Wirkungen des Phenacetins nicht haben soll (B. **29**, 84). **p-Phenetolcarbamid**, *Dulcin*, $NH_2CO.NH[4]C_6H_4[1]OC_2H_5$ (B. **28**, R. 78, 83) schmeckt sehr süss.

m-Oxydiphenylamin $C_6H_5NH[3]C_6H_4[1]OH$, F. 82°, Kp. 340°, und **p-Oxydiphenylamin**, F. 70°, Kp. 330°, entstehen aus Resorcin (S. 211) und Hydrochinon durch Erhitzen mit Anilin und Chlorzink (B. **22**, 2909; Homologe s. C. 1902 I, 578). **p_2-Dioxydiphenylamin** $NH[C_6H_4[4](OH)]_2$, F. 174°, wird aus Hydrochinon (S. 214) durch Erhitzen mit Ammoniak oder mit p-Amidophenol erhalten (B. **32**, 689). Die Oxydiphenylamine stehen in naher Beziehung zu den Indophenolfarbstoffen (s. Chinone S. 231). **p_2-Amidooxydiphenylamin** $NH_2C_6H_4NHC_6H_4OH$, F. 166°, entsteht durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindung (B. **42**, 1080), oder durch Oxydation von einem Gemisch von p-Phenylendiamin und Phenol mit Hypochlorit bei Gegenwart von Kupfersalzen (C. 1909 I, 115). Die Lösung des p-Amido-p-oxydiphenylamins in Alkalien färbt sich unter Indaminbildung (S. 234) rasch blau. **p_2-Dimethylamidooxydiphenylamin** $N(CH_3)_2C_6H_4NHC_6H_4OH$, F. 161°, s. B. **35**, 3085.

Diamidophenole. [2,4]-**Diamidophenol** $(NH_2)_2[2,4]C_6H_3[1]OH$, aus [2,4]-Dinitrophenol, durch electrolytische Reduction von m-Dinitrobenzol oder m-Nitranilin in Schwefelsäure (B. **26**, 1848). Die freie Base ist sehr zersetzlich, Salze werden unter dem Namen *Amidol* in der Photographie als Entwickler gebraucht. 4,5- und 2,5-**Diamidophenol** entstehen aus den Nitroamidophenolen, die man durch Einwirkung von Schwefelsäure auf o- und p-Nitrodiazoimide (S. 139) erhält (B. **30**, 2096; **31**, 2403). m-**Anilido-p-phenetidin** $C_6H_5NH[3]C_6H_3\begin{cases}[1]OC_2H_5\\[4]NH_2\end{cases}$, Bildung s. unten unter Hydrazinphenole.

Pikraminsäure, [2]-**Amido**-[4,6]-**dinitrophenol** $(NH_2)(NO_2)_2C_6H_2OH$, F. 165°, bildet rothe Nadeln und wird durch Reduction von Pikrinsäure mit alkoholischem NH_4SH, oder mit Natriumhydrosulfit erhalten. Weitere Dinitro-p-amidophenole s. B. **38**, 1593.

[2,4,6]-**Triamidophenol** $(NH_2)_3C_6H_2OH$, entsteht aus Pikrinsäure bei der Einwirkung von Jodphosphor oder von Zinn und Salzsäure (B. **16**, 2400); ferner durch Reduction des Phenoltrisazobenzols (S. 203). In freiem Zustande aus seinen Salzen ausgeschieden, zersetzt es sich sehr rasch. Verbindet sich mit 3 Aeq. der Säuren zu gut krystallisirenden Salzen. Das HJ-Salz $C_6H_2OH(NH_2)_3.3HJ$ krystallisirt in farblosen Nadeln. Die Salze färben schwach alkalische Lösungen schön blau. Fügt man zu der Lösung des HCl-Salzes Eisenchlorid, so färbt sie sich tiefblau und es scheiden sich braun-blaue, metallisch glänzende Nadeln von salzsaurem Amido-diiminophenol oder Diamidochinonimin (S. 230) aus, welche sich in Wasser mit schöner blauer Farbe lösen. Ein isomeres Triamidophenol ist durch Reduction von Dichinoyltrioxim erhalten worden (B. **30**, 183).

[2,3,4,5]-**Tetramidoanisol** $(NH_2)_4C_6HOCH_3$ (B. **25**, 282).

Diazophenole. **Phenoldiazochloride** $HO.C_6H_4N_2Cl$, entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Amidophenolchlorhydrate. Die polyhalogenirten, -nitrirten und -sulfonirten Diazoniumsalze schwacher Säuren, wie Essigsäure und Kohlensäure, bilden durch Ersatz eines o- oder p-ständigen Halogenatoms, Nitroyls oder Sulfoxyls durch Hydroxyl leicht substituirte Diazophenole (B. **36**, 2069; **39**, 79; C. 1903 I, 393; 1907 II, 1785). Die freien Diazohydrate der o- und p-Amidophenole anhydrisiren sich, indem wahr scheinlich unter Umlagerung in chinoïde Formen die gelbgefärbten sog. *Chinondiazide* entstehen (vgl. Bd. I, die Formel des Diazomethans, und B. **35**, 888):

$$\overset{N}{\underset{N}{\ddot{}}}\!\!>C_6H_4{=}O \qquad \overset{N}{\underset{N}{\ddot{}}}\!\!>C_6H_2Cl_2{=}O \qquad \overset{N}{\underset{N}{\ddot{}}}\!\!>C_6H_3(NO_2){=}O$$

p-**Diazophenolcyanid** $HO[4]C_6H_4N_2.CN$ aus dem Chlorid mit Cyankali, gelbe Nädelchen, wird durch Kali zum Kaliumsalz der **Diazophenolcarbonsäure** $HOC_6H_4N_2COOH$ verseift.

Dibromdiazophenol $Br_2[4,6]C_6H_2(:O)(:N_2)[1,2]$, orangegelbe Prismen, F. 130° u. Z. (B. **39**, 4248). **Dibromphenoldiazosulfosäure** $C_6H_2Br_2(OH).N_2SO_3H + 2H_2O$, wird aus ihrem Kaliumsalz, dem Einwirkungsproduct von Kaliumsulfit auf Dibromphenoldiazochlorid, gewonnen.

p-**Phenoldiazomercaptanhydrosulfid** $C_6H_4(OH).N_2SH,SH_2$, rothe Nadeln, F. 75° u. Z., aus Diazophenollösungen mit Schwefelwasserstoff (B. **28**, 3250).

p-**Oxydiazobenzolimid** $OH[1]C_6H_4[4]N_3$, F. ca. 20°, explodirt bei 150°. Entsteht aus p-Amidophenol mit salpetriger Säure. Die Kaliumverbindung existirt in zwei Formen, einer farblosen und einer blauen, welche leicht ineinander übergeführt werden können. Beide liefern die gleiche Benzoyl-

verbindung, F. 81°, welche auch aus Benzoyl-p-amidophenol mit salpetriger Säure erhalten wird (C. 1907 II, 247).

Azoxyphenole. p-**Oxyazoxybenzol** $C_6H_5(N_2O)C_6H_4[4]OH$, F. 156°, wird durch Vereinigung von p-Nitrosophenol mit β-Phenylhydroxylamin unter Wasseraustritt erhalten; es entsteht ferner bei der Einwirkung von Natronlauge auf Nitrosobenzol bei 100° neben zwei isomeren o-**Oxyazoxybenzolen**, F. 76° und 108°. Durch Oxydation mit Permanganat werden die Oxyazoxybenzole zu Isodiazobenzolkalium (S. 127) abgebaut: $C_6H_5(N_2O)C_6H_4OH \longrightarrow C_6H_5N_2OK$ (B. **35**, 1614).

Azophenole, Oxyazobenzole. Bildungsweisen. 1. Aus Diazosalzen und einwertigen Phenolen, m-Dioxybenzolen, m-Amidophenolen, m-Phenolsulfosäuren und Phenolcarbonsäuren (B. **40**, 3450):

$$C_6H_5N_2.NO_3 + C_6H_5OH = C_6H_5N:N[1]C_6H_4[4]OH.$$

Man lässt die Diazosalzlösung in die alkalische Phenollösung einfliessen unter Kühlung und Rühren, wobei je nach den Bedingungen und Mengenverhältnissen Phenolazobenzol, o,p-Phenoldisazobenzol und o,o,p,-Phenoltrisazobenzol erhalten wird. Mit wässerigem Phenol bildet Diazobenzolsulfat Phenylaether. Wie bei den Amidoazoverbindungen, stellt sich die eintretende Diazogruppe auch bei den Phenolen mit Vorliebe in die p-Stellung, und wenn diese besetzt ist, in o-Stellung zum Hydroxyl (B. **17**, 876; **21**, R. 814).

Als Zwischenproducte hat man bei dieser Reaction in einzelnen Fällen sog. O-Azoverbindungen (Diazooxybenzole) isolirt, welche den Diazoamidoverbindungen entsprechen, sich aber mit noch weit grösserer Leichtigkeit wie diese in die isomeren Oxyazoverbindungen umlagern (B. **41**, 4016, 4304):

$$C_6H_5O.N:N.C_6H_5 \dashrightarrow C_6H_5N:N.C_6H_4OH.$$

2. Aus Diazoamidobenzolen beim Erhitzen mit einwerthigen Phenolen, wie auch mit Resorcin (B. **20**, 372, 904, 1577):

$$C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5 + C_6H_5.OH = C_6H_5.N_2.C_6H_4.OH + C_6H_5.NH_2.$$

3. Durch molekulare Umlagerung von Azoxybenzolen beim Erhitzen mit Schwefelsäure (B. **14**, 2617):

$$\begin{matrix} C_6H_5N \\ C_6H_5N \end{matrix}\!\!>\!O \dashrightarrow C_6H_5N_2.C_6H_4.OH$$

Azoxybenzol — Oxyazobenzol.

4. Aus Nitrophenolen durch Reduction mit alkoholischer Kalilauge. 5. Durch Einwirkung von Anilinen auf Nitrosophenole. 6. Aus Amidoazobenzolen und aus Azobenzolsulfosäuren.

Constitution (A. **360**, 11). Für die Oxyazoverbindungen kommt ähnlich wie für die Nitrosophenole (S. 196) neben der normalen die vom Chinon abgeleitete Pseudoform von Chinonphenylhydrazonen in Betracht:

$$C_6H_4\begin{cases}OH \\ N:NC_6H_5,\end{cases} \quad C_6H_4\begin{cases}:O \\ :NNHC_6H_5\end{cases} \text{ oder } C_6H_4\begin{cases}O \\ \dot{N}NHC_6H_5\end{cases}$$

Oxyazobenzol — Chinonphenylhydrazon.

Die Darstellung des Chinonphenylhydrazons selbst durch Condensation von Benzochinon mit Phenylhydrazin gelingt nicht, da das Chinon von Phenylhydrazin reducirt wird, dagegen sind Monophenylhydrazone des Chinons mit o-Nitro- und o,p-Dinitrophenylhydrazin erhalten worden, die sich als identisch erwiesen haben mit den durch Kuppelung von diazotirtem o-Nitro-

bez. o,p-Dinitroanilin mit Phenol erhaltenen Nitrooxyazoverbindungen (A. **357**, 171; s. auch Naphtochinonhydrazone):

$$C_6H_4\begin{cases}[1]O\\ [4]O\end{cases} \xrightarrow{H_2N.NHC_6H_4NO_2} C_6H_4\begin{cases}[1]N:NC_6H_4NO_2\\ [4]OH\end{cases} \xleftarrow{ClN:NC_6H_4NO_2} C_6H_5OH.$$

Auch as-Acetyl- und Benzoylphenylhydrazin liefern mit Chinon N-acylirte Chinonphenylhydrazone (S. 230), die beim Verseifen in p-Oxyazobenzol übergehen, und isomer sind mit den durch Acetylirung bez. Benzoylirung des Oxyazobenzols erhaltenen O-Acyloxyazobenzolen (C. 1900 I, 30).

Von besonderer Bedeutung für die Entscheidung der Frage nach der Constitution der Oxyazoverbindungen ist die Beobachtung, dass sich die N-acylirten p-Chinonphenylhydrazone mit grosser Leichtigkeit in die isomeren O-acylirten Oxyazobenzole umlagern (B. **40**, 1432):

$$C_6H_4\begin{cases}[1]:N.N(COCH_3)C_6H_5\\ [4]:O\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}[1]N:NC_6H_5\\ [4]O(COCH_3)\end{cases}.$$

Die Neigung zum Uebergang in wahre Azoverbindungen ist in der Reihe der o-Chinone so gross, dass die isomeren N-acylirten o-Chinonphenylhydrazone bisher überhaupt nicht erhalten werden konnten (B. **40**, 2154; A. **359**, 353; vgl. dagegen C. 1909 I, 1093). Auf Grund dieser leichten Umwandlungsfähigkeit von Derivaten der Chinonphenylhydrazone in solche der Oxyazobenzole (vgl. den entgegengesetzten Vorgang bei den gemischten Azoverbindungen S. 154), ist man berechtigt, auch die freien o- und p-Oxyazoverbindungen als wahre Azoverbindungen aufzufassen. Es steht hiermit im Einklang, dass das m-Oxyazobenzol (s. u.), für das bei der Nichtexistenz von m-Chinonen (S. 220) die Formulirung als Chinonphenylhydrazon ausgeschlossen erscheint, in seinem Verhalten dem o- und p-Oxyazobenzol durchaus entspricht (B. **36**, 4118). Mit Phenylisocyanat vereinigen sich o- und p-Oxyazobenzol zu O-Carbanilidoderivaten: $C_6H_4\begin{cases}N:NC_6H_5\\ OCONHC_6H_5\end{cases}$ (B. **38**, 1098). Die Unlöslichkeit bez. Schwerlöslichkeit der o-Oxyazoverbindungen in Alkalien, die als besonderes Argument für ihre Chinonstructur angesehen wurde, findet ihre Analogie in dem gleichen Verhalten der Phenylhydrazone der o-Phenolaldehyde und o-Phenolketone (B. **35**, 4100; C. 1908 II, 306).

p-**Oxyazobenzol**, **Benzol-p-azophenol** $C_6H_5N{=}N[1]C_6H_4[4]OH$, F. 148°, krystallisirt in orangegelben Nadeln. Es entsteht nach den genannten Bildungsweisen der Oxyazoverbindungen. Mit Phosphorpentachlorid und darauf mit Wasser behandelt liefert es den Phosphorsäureester $PO(OC_6H_4N_2C_6H_5)_3$, F. 148° (B. **24**, 365; vgl. B. **35**, 1622). **Benzolazo-p-phenetol**, F. 77° (B. **25**, 994). p-**Azophenol** $HO[4]C_6H_4[1]N_2[1]C_6H_4[4]OH$, F. 204°, bildet hellbraune Krystalle. Es entsteht: aus p-Nitro- und p-Nitrosophenol durch Schmelzen mit Aetzkali, durch Kuppelung von Diazophenolnitrat mit Phenol, ferner aus p-Oxyazobenzolsulfosäure (B. **15**, 3037).

o-**Oxyazobenzol**, F. 83°, ist im Gegensatz zu dem p-Derivat mit Wasserdämpfen leicht flüchtig; es entsteht neben dem p-Oxyazobenzol in geringer Menge aus Benzoldiazoniumsalzen und Phenol (B. **33**, 3189), sowie durch Umlagerung des Azoxybenzols (C. 1903 I, 324, 1082); es bildet sich ferner bei der Einwirkung von Natronlauge auf Nitrosobenzol neben den Oxyazoxybenzolen (s. oben S. 201) u. a. K. (B. **33**, 1939). Sein Methylaether, **Benzol-azo-o-anisol**, F. 41°, aus o-Anisidin und Nitrosobenzol synthetisch erhalten, liefert mit Al_2Cl_6 ebenfalls das o-Oxyazobenzol (B. **33**, 3190).

m-**Oxyazobenzol**, F. 114—117°, kanariengelbe Krystalle, entsteht durch Kuppeln von o-Amidophenetol mit Diazobenzolchlorid, Abspaltung der

Amidogruppe und Verseifung des gebildeten **Benzol-azo-m-phenetols**, F. 64°, mit Al_2Cl_6 (B. **36**. 4102):

$$C_6H_4\begin{cases}[1]OC_2H_5\\ [2]NH_2\end{cases} \rightarrow C_6H_3\begin{cases}[1]OC_2H_5\\ [2]NH_2\\ [5]N:NC_6H_5\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}[1]OC_2H_5\\ [5]N:NC_6H_5\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\ [5]N:NC_6H_5\end{cases}$$

m,m[1]-**Dioxyazobenzol**, m-*Azophenol*, F. 205°, entsteht durch Kalischmelze des m-Nitrophenols (B. **39**, 303). Es ist ferner aus m-Azoanilin (S. 145) mittelst der Diazoverbindung und aus m-Nitrophenol durch electrolytische Reduction gewonnen worden (C. 1902 II, 1182; 1903 I, 1221).

Ueber Azo- und Diazoverbindungen der Kresole s. B. **17**, 351.

Die Sulfosäuren der Oxyazobenzole sind Farbstoffe, z. B. **p-Sulfobenzol-p-azophenol**, $SO_3H[4]C_6H_4[1]N{=}N[1]C_6H_4[4]OH$, aus p-Oxyazobenzol und Schwefelsäure und aus p-Diazobenzolsulfosäure mit Phenolnatrium, bildet das *Tropaeolin* Y (von yellow) des Handels (B. **11**, 2192); vgl. auch Resorcin.

Phenol-2,4-disazobenzol $OH[1]C_6H_3[2,4](N:NC_6H_5)_2$, F. 123° (C. 1904 II, 96) und **Phenol-2,4,6-trisazobenzol** $OH[1]C_6H_2[2,4,6](N:NC_6H_5)_3$, F. 215°, entstehen durch Kuppelung von Phenol mit 2 resp. 3 Molekülen Diazobenzolchlorid in alkalischer Lösung. Durch Zinn und Salzsäure wird Phenoltrisazobenzol zu 2,4,6-Triamidophenol (S. 200) reducirt (J. pr. Ch. [2] **78**, 384).

Hydrazophenole. **m-Oxyhydrazobenzol** $OH[1]C_6H_4[3]NH.NHC_6H_5$, farblose Nadeln, F. 126°, wird durch Reduction von m-Oxyazobenzol mit Zinkstaub und Eisessig erhalten (B. **36**, 4112). Durch Mineralsäuren lagert es sich in m-Oxybenzidin um. Das m-Oxyhydrazobenzol ist die einzig bekannte freie Oxyhydrazoverbindung, da o- und p-Oxyazobenzol bei der Reduction sofort in Anilin und o- resp. p-Amidophenol zerfallen. Dagegen lassen sich die Alkylaether der Oxyazobenzole zu den Benzol-o- und -p-hydrazophenolaethern reduciren. Die Benzol-p-hydrazophenolaether zeigen mit Zinnchlorür und Salzsäure die Semidinumlagerung (S. 148), z. B. geht das **Benzol-p-hydrazophenetol** in m-Aethoxy-o-amidodiphenylamin über (B. **27**, 2700; **28**, R. 753; **29**, 2680):

$$C_6H_5NHNH[1]C_6H_4[4]OC_2H_5 \rightarrow \begin{matrix}C_6H_5NH[1]\\ NH_2[2]\end{matrix}\Big\} C_6H_3[5]OC_2H_5.$$

Die freien Hydrazinphenole sind sehr unbeständig. **o-Hydrazinanisol** $NH_2NH[2]C_6H_4[1]OCH_3$, F. 43°, Kp. 240° (A. **221**, 314).

Sulfosäuren des Phenols. Die Sulfurirung des Phenols erfolgt unter Vertretung der o- und p-Wasserstoffatome, wie die Nitrirung (die Sulfoxyle treten zu einander in Metastellung), nach dem Schema:

$$C_6H_5OH - \begin{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\ [2]SO_3H\end{cases}\\ \rightarrow C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\ [4]SO_3H\end{cases}\end{cases} \rightarrow C_6H_3\begin{cases}[1]OH\\ [2]SO_3H\\ [4]SO_3H\end{cases} \rightarrow C_6H_2\begin{cases}[1]OH\\ [2]SO_3H\\ [4]SO_3H\\ [6]SO_3H\end{cases}$$

o- und **p-Phenolsulfosäure** entstehen beim Lösen von Phenol in concentrirter Schwefelsäure, erstere bildet sich vorherrschend bei mittlerer Temperatur und geht beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure sehr leicht in die p-Säure über. Diese Umwandlung beruht darauf, dass die o-Phenolsulfosäure ihre Sulfogruppe leicht unter Rückbildung von Phenol abspaltet, das hierauf der Einwirkung der Schwefelsäure unter Bildung der p-Phenolsulfosäure unterliegt. Ebenso leicht wird die o-Phenetolsulfosäure beim Erwärmen auf 100° in p-Phenetolsulfosäure umgelagert (B. **27**, R. 591).

Die Trennung der o- und p-Phenolsulfosäure gelingt durch Krystallisation ihrer Monobariumsalze, von denen sich das Bariumsalz der Orthosäure $(C_6H_4(OH)SO_3)_2Ba + H_2O$, in derben Nadeln des rhombischen Systems zuerst ausscheidet. Aus den Mutterlaugen wird die p-Säure am besten als Magnesiumsalz $(C_6H_4(OH)SO_3)_2Mg + 8H_2O$, grosse, rhombische Säulen, abgeschieden (B. **40**, 3637). Die p-Säure entsteht auch durch Umlagerung der Phenylschwefelsäure (S. 189). — Die freien Säuren können beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösungen krystallisirt erhalten werden. Beim Erwärmen des Natriumsalzes mit MnO_2 und Schwefelsäure bildet die Parasäure Chinon. Beim Schmelzen mit Kalihydrat bei 310° gibt die Orthosäure Brenzcatechin oder o-Dioxybenzol; die Parasäure reagirt noch nicht bei 320° und bildet bei höheren Temperaturen Diphenole (s. Diphenyl). Durch Einwirkung von Salpetersäure wird die Sulfogruppe leicht durch die Nitrogruppe ersetzt.

Mit PCl_5 geben die Phenolsulfosäuren zunächst Phosphoroxychloridabkömmlinge der Phenolsulfonylchloride, die sich mit PCl_5 auf 180° erhitzt in solche der Chlorphenole umwandeln. Bei höherem Erhitzen der letzteren mit PCl_5 entstehen Chlorbenzole:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\ [4]SO_3K\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}[1]OPOCl_2\\ [4]SO_2Cl\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}[1]OPOCl_2\\ [4]Cl\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}[1]Cl\\ [4]Cl\end{cases}$$

Diese Reactionen kann man benutzen, um den Ort, an dem das Sulfoxyl steht, zu ermitteln (B. **6**, 943; A. **358**, 92). Will man die Phenolsulfonylchloride zu Reactionen verwenden, so acetylirt man zunächst die phenolsulfosauren Kaliumsalze, bereitet die Acetylphenolsulfonylchloride und nimmt nach der Reaction das Acetyl heraus (Anschütz).

Aus Acetylphenol-o-sulfonylchlorid erhält man durch Einwirkung von Ammoniak oder besser von Diaethylamin in ätherischer Lösung unter Abspaltung der Bestandteile von Acetylchlorid das

Phenylensulfonylid $C_6H_4\begin{cases}[1]O-SO_2[2]\\ [2]SO_2-O[1]\end{cases}C_6H_4$, F. 237°, das dem Salicylid entspricht, woran die Endung des Namens erinnern soll (Privatmitteilung von R. Anschütz und Klara Zymandl).

Durch Jodiren der Parasulfosäure entsteht [2,6]-**Dijod-p-phenolsulfosäure** $C_6H_2J_2(OH).SO_3H$, die unter dem Namen *Sozojodol* als Antisepticum Anwendung findet (B. **21**, R. 250).

m-[1,3]-**Phenolsulfosäure**, entsteht beim Erhitzen von m-Benzoldisulfosäure (S. 174) mit Kalilauge auf 170—180° (B. **9**, 969). Die freie Säure enthält 2 Mol. H_2O. Mit Kalihydrat geschmolzen bildet sie schon bei 250° Resorcin. Erhitzt man p-Benzoldisulfosäure mit Aetzkali, so entsteht anfangs ebenfalls Meta-phenolsulfosäure, die weiter Resorcin bildet.

Phenol-[2,4]-**disulfosäure**, entsteht aus Phenol und o- und p-Phenolsulfosäure durch Sulfuriren s. o. das Schema. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelroth gefärbt.

Phenol-[2,4,6]-**trisulfosäure**, aus Phenol mit conc. SO_4H_2 und P_2O_5. Sie krystallisirt mit $3^1/_2$ H_2O in dicken Prismen.

Nitrophenolsulfosäuren s. J. pr. Ch. [2] **73**, 519.

p-**Amidophenolsulfosäure** $NH_2[4]C_6H_3(OH)[1]SO_3H[2]$, entsteht in geringer Menge durch Einwirkung von conc. SO_4H_2 auf Nitrobenzol, wobei man zunächst Reduction desselben zu β-Phenylhydroxylamin anzunehmen hat, das durch die Schwefelsäure in p-Amidophenol und weiterhin in Amidophenolsulfosäure umgewandelt wird (C. 1908 II, 587). Weitere **Amidophenolsulfosäuren** s. B. **28**, R. 378, 399; **39**, 3345; C. 1904 I, 1235.

Thioverbindungen des Phenols.

Mercaptane. Thiophenol, *Phenylmercaptan [Phenthiol]* C_6H_5SH, Kp. 169°, $D._{14}$ 1,078, eine bewegliche, widerlich riechende Flüssigkeit. Es entsteht 1. aus Phenol mit P_2S_5 (Z. f. Ch. 1867, 193); 2. aus benzolsulfosaurem Natrium mit Kaliumhydrosulfid (B. **17**, 2080): 3. durch Reduction des Benzolsulfochlorids oder der Benzolsulfinsäure mit Zink und Schwefelsäure oder Zinnchlorür (C. 1900 I, 252; B. **32**, 1147; C. 1904 II, 98); 4. aus Phenyldithiokohlensäureester (s. u.); 5. aus Phenylmagnesiumbromid (S. 171) mit Schwefel, wobei sich zunächst die Verbindung C_6H_5SMgBr bildet, die durch Säuren unter Abspaltung von Thiophenol zerlegt wird (C. 1908 II, 1349; 1909 II, 193). Infolge seiner Neigung unter H-Abgabe in Phenyldisulfid überzugehen wirkt das Thiophenol häufig als Reductionsmittel (vgl. B. **29**, R. 979). **Thiophenolquecksilber** $(C_6H_5S)_2Hg$. **Acetylthiophenol** $C_6H_5SCOCH_3$, Kp. 231°. **Thiophenylacetal** $C_6H_5.S.CH_2CH(OC_2H_5)_2$, Kp. 273° (B. **24**, 160). **Thiophenylaceton,** F. 34°, Kp. 266° (B. **24**, 163); mercaptal- und mercaptolartige Verbindungen des Thiophenols s. B. **24**, 234; **28**, 1120; A. **253**, 161). **Orthothioameisensäurephenylester** $CH(SC_6H_5)_3$, F. 39° (B. **25**, 347, 361), **Phenylthio-kohlensäureester** $C_6H_5S.CO_2C_2H_5$, F. + 6°, Kp. 260° (B. **19**, 1228), **Phenyldithiokohlensäureester** $C_6H_5S.CSOR$, aus Diazobenzolchlorid und Kaliumxanthogenat: eine allgemeine Reaction (vgl. C. 1900 I, 252). Durch Verseifen entsteht daraus Thiophenol. Es ist dies neben der Reduction der Sulfinsäuren (s. o.) die bequemste Darstellungsmethode der Thiophenole. **Phenylthiokohlensäurechlorid** $C_6H_5S.COCl$, $Kp._{18}$ 104°, und **Phenyldithiokohlensäurechlorid** $C_6H_5S.CSCl$, $Kp._{15}$ 135°, entstehen durch Einwirkung von Phosgen und Thiophosgen auf Thiophenolnatrium. Aus beiden Verbindungen sind durch Umsetzung mit Alkohol, Phenol, Thiophenol, Anilin u. s. w. zahlreiche Abkömmlinge des Thiophenols bereitet worden (C. 1907 II, 1159). **Diazobenzolthiophenylaether** $C_6H_5N_2.SC_6H_5$, Oel, entsteht aus Diazobenzolchlorid und Phenylmercaptan (B. **28**, 3237).

o-**Thiokresol,** F. 15°, Kp. 188°, m-, flüssig, Kp. 195—202°, p-, F. 43°, Kp. 194° (C. 1902 II, 447; B. **43**, 837). **Thiocarvacrol** $(CH_3)(C_3H_7)C_6H_3SH$, Kp. 235°, s. Carvacrol S. 187. Weitere Thiophenole vgl. B. **32**, 1147; C. 1908 II, 1349.

o-**Nitrothiophenol** $NO_2[2]C_6H_4SH$, F. 45°, lässt sich aus o-Nitrochlorbenzol mit Schwefelnatrium leicht gewinnen; es oxydirt sich sehr leicht zu dem Disulfid $(NO_2[2]C_6H_4)_2S_2$, F. 198°, welches auch aus o_2-Dinitrobenzol mit Schwefelnatrium, sowie aus o-Nitrochlorbenzol mit Alkalipolysulfiden entsteht; ebenso wird p-Nitrochlorbenzol in p-**Nitrophenyldisulfid** $(NO_2[4]C_6H_4)_2S_2$ übergeführt. Durch Oxydation dieser Disulfide mit Salpetersäure erhält man die entsprechenden Nitrobenzolsulfosäuren (J. pr. Ch. [2] **66**, 551).

Von den Substitutionsproducten des Thiophenols möge ferner das o-Amidothiophenol seiner heterocyclischen Condensationsproducte wegen hervorgehoben werden. o-**Amidothiophenol** $NH_2[2]C_6H_4[1]SH$, F. 26°, Kp. 234°, entsteht aus dem Chlorid der Orthonitrobenzolsulfosäure durch Reduction mit Zinn und Salzsäure. Leichter gewinnt man es aus dem Benzenyl-o-amidothiophenol (s. d.) durch Schmelzen mit Kalihydrat (B. **20**, 2259). m-**Amidothiophenol** (B. **27**, 2816). p-**Amidothiophenol,** F. 46°, durch Reduction von Acetsulfanilsäurechlorid (B. **42**, 3362).

Die Condensationen der o-Amidothiophenole (vgl. o-Diamine S. 117 und o-Amidophenole S. 198). 1. o-Amidothiophenol geht beim Erhitzen mit Carbonsäuren, mit Säurechloriden oder Säureanhydriden in *Benzothiazole* (s. d.) über. 2. Durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester entsteht aus

o-Amidothiophenol: μ-*Oxybenzothiazol* (s. d.) oder *Carbonylamidothiophenol*. 3. Mit Chlor- oder Bromessigsäure liefert es *Ketodihydrobenzothiazin* (s. d.). 4. Mit Schwefelkohlenstoff bildet sich μ-*Sulfhydrobenzothiazol* (s. d.). 5. Salpetrige Säure wandelt es in das o-*Phenylendiazosulfid* (s. d.) um, welches beim Erhitzen auf 200—220° Diphenylendisulfid (S. 211) giebt:

$C_6H_4\begin{cases}[1]SH\\ [2]NH_2\end{cases}$ o-Amidothiophenol

$\xrightarrow{CH_3CO_2H}$ $C_6H_4\begin{cases}[1]S\\ [2]N\end{cases}\!\!>C.CH_3$ μ-Methylbenzothiazol Aethenylamidothiophenol

$\xrightarrow{ClCO_2C_2H_5}$ $C_6H_4\begin{cases}[1]S\\ [2]N\end{cases}\!\!>C{\cdot}OH$ od. $C_6H_4\begin{cases}[1]S\\ [2]NH\end{cases}\!\!>CO$ μ-Oxybenzothiazol oder Carbonyl-o-amidothiophenol

$\xrightarrow{CH_2Cl.COOH}$ $C_6H_4\begin{cases}[1]S-CH_2\\ [2]NH-CO\end{cases}$ Ketodihydrobenzothiazin

$\xrightarrow{CS_2}$ $C_6H_4\begin{cases}[1]S\\ [2]N\end{cases}\!\!>C.SH$ μ-Sulfhydrobenzothiazol

$\xrightarrow{NOOH}$ $C_6H_4\begin{cases}[1]S\\ [2]N\end{cases}\!\!>N$ o-Phenylendiazosulfid.

Ueber die Condensation des o-Amidothiophenols mit Brenzcatechin zu *Thiodiphenylamin* s. S. 210.

Sulfide. Phenyldisulfid $(C_6H_5)_2S_2$, F. 61°, Kp. 310°, entsteht leicht durch Oxydation von Thiophenol mit Chromsäuremischung, in ammoniakalischer Lösung schon durch den Luftsauerstoff; ferner aus Natriumthiophenol mit Jod, Erhitzen von Thiophenol mit Benzolsulfinsäure, Erhitzen von Thiophenol oder Phenylsulfid mit Schwefel u. a. m. Durch Reductionsmittel wird es in 2 Mol. Thiophenol, durch alkoholisches Kali in Thiophenolkalium und benzolsulfinsaures Kalium gespalten (B. **41**, 3403).

p_2-Diamidodiphenyldisulfid, Dithioanilin $S_2[C_6H_4NH_2]_2$, F. 77°, entsteht neben Thioanilin (S. 207) beim Verschmelzen von Schwefel mit Anilin und Anilinchlorhydrat. Durch Reduction oder durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird es in p-Amidothiophenol übergeführt (B. **39**, 2427). Die Diacetylverbindung existirt in drei isomeren Formen, F. 215°, 182° und 122°. Die Art dieser Isomerie ist noch nicht aufgeklärt (B. **41**, 626). **Dithio-m-toluylendiamin** s. B. **42**, 743.

Phenylsulfid $(C_6H_5)_2S$, Kp. 292°, D. 1,12, ist eine lauchartig riechende, farblose Flüssigkeit. Es entsteht 1. Durch Destillation von Phenol mit P_2S_5 neben Thiophenol; 2. von benzolsulfosaurem Natrium mit P_2S_5; 3. durch Erhitzen von Quecksilberdiphenyl mit Schwefel (B. **27**, 1771); 4. durch Erhitzen von Schwefel mit Diphenylsulfon, in welches es andrerseits durch Oxydation übergeführt werden kann (B. **26**, 2816); 5. durch Einwirkung von Schwefelchlorür oder fein verteiltem Schwefel und Aluminiumchlorid auf Benzol (C. 1905 II, 228). Die beiden letzten Methoden sind zur Darstellung des Phenylsulfids besonders geeignet. 6. Ferner werden Phenylsulfid und seine Homologen leicht gewonnen durch Erhitzen der aromatischen Bleimercaptide mit Halogen-, am besten Brombenzolen (B. **28**, 2322), oder der Natriummercaptide mit Jodbenzolen bei Gegenwart von Kupferpulver (B. **39**, 3593). Beim Durchleiten der Dämpfe von Phenylsulfid durch ein glühendes Rohr entsteht *Diphenylensulfid* oder *Dibenzothiophen* (s. d.).

Fettaromatische Sulfide, welche auch als Alkoholaether der Thiophenole aufgefasst werden können, entstehen 1. durch Einwirkung von Jodalkylen oder Dimethylsulfat auf die Natriumsalze der Thiophenole; 2. durch Erhitzen der Phenyldithiokohlensäureester (S. 205) für sich:

$$C_6H_5S.CSOC_2H_5 = C_6H_5SC_2H_5 + COS;$$

3. durch aufeinanderfolgende Einwirkung von Schwefel und Jodalkylen auf Phenylmagnesiumbromid (C. 1905 I, 80):

$$C_6H_5MgBr \xrightarrow{S} C_6H_5SMgBr \xrightarrow{JCH_3} C_6H_5SCH_3.$$

Phenylmethylsulfid $C_6H_5SCH_3$, Kp. 187—190°; **Phenylaethylsulfid** $C_6H_5SC_2H_5$, Kp. 200—206°. Die fettaromatischen Sulfide addiren leicht zwei Atome Brom oder Jod unter Bildung meist gut krystallisirender Dibromide und Dijodide, welche durch Einwirkung von Wasser das Halogen gegen Sauerstoff austauschen, wobei gemischte Sulfoxyde gebildet werden.

Phenylthioglycolsäure $C_6H_5SCH_2COOH$, F. 43,5°, entsteht 1. aus Thiophenolnatrium und Monochloressigsäure; 2. durch Einwirkung von Thioglycolsäure auf Diazobenzolchlorid in wässeriger Lösung, wobei sich zunächst die Verbindung $C_6H_5N_2S.CH_2COOH$ abscheidet, die beim Erwärmen unter Abspaltung von Stickstoff in Phenylthioglycolsäure übergeht (M. **28**, 247; C. 1908 I, 1221).

Mit Dimethylsulfat vereinigen sich die aromatischen und fettaromatischen Sulfide zu gemischten Sulfin- oder Sulfoniumverbindungen, deren Beständigkeit mit der Anzahl der aromatischen Radikale abnimmt. So zerfällt das Diphenylmethylsulfoniumchlorid schon beim Kochen mit Wasser, rasch bei Zusatz von Alkali in Methylalkohol und Diphenylsulfid (B. **39**, 3559).

Amidophenylsulfide oder Thioaniline. Bildungsweisen: 1. Durch Reduction von Nitrophenylsulfiden (vgl. B. **29**, 2362). 2. Durch Erhitzen von Anilinen mit Schwefel und Eintragen von Bleiglätte (B. **4**, 384). 3. Alkylirte symmetrische p-Tetraalkyldiamidophenylsulfide werden aus Dialkylanilinen durch Einwirkung von Chlorschwefel erhalten. Durch Silbernitrat und Ammoniak werden die Tetraalkylverbindungen entschwefelt unter Bildung von sym. Tetraalkyldiamidodiphenyloxyden, wie $O[C_6H_4[4]N(CH_3)_2]_2$ (B. **21**, 2056). Durch Erhitzen der methylirten Thioaniline, wie Thio-p-toluidin, mit Schwefel auf höhere Temperatur entstehen Thiazolverbindungen, wie *Dehydrothiotoluidin* (s. Benzothiazole).

p_2-Diamidodiphenylsulfid, Thioanilin $S[C_6H_4NH_2]_2$, F. 105°; **o_2-Diamidodiphenylsulfid**, F. 93° (B. **27**, 2807); isomere Thioaniline s. B. **38**, 1130. **Thio-p-toluidin, Diamidoditolylsulfid** $S[C_6H_3(CH_3)NH_2]_2$, F. 103°.

Die Natriumsalze der Sulfosäuren des Thio- und *Dithiotoluidins* färben ungebeizte Baumwolle grüngelb, sie sind sog. substantive Baumwollfarbstoffe (B. **21**, R. 877). Die Bisdiazosalze des Thio-p-toluidins, die sich auf der Faser darstellen lassen, liefern mit Naphtylaminsulfosäuren braunrothe Disazofarbstoffe (B. **20**, 664).

Thiodiphenylimide. Von dem einfachsten dieser heterocyclischen Körper, dem *Thiodiphenylamin* $S\left\{\begin{matrix}[1]C_6H_4[2]\\ [1]C_6H_4[2]\end{matrix}\right\}NH$, leitet sich der werthvolle Farbstoff *Methylenblau* ab. Die Thiodiphenylamingruppe wird später bei den Heterosechsringverbindungen besprochen.

Anisylsulfid $S(C_6H_4OCH_3)_2$, F. 46°, und verwandte Verbindungen entstehen neben den entsprechenden Sulfoxyden und Sulfoniumsalzen bei der Einwirkung von Thionylchlorid oder Chlorschwefel und Aluminiumchlorid auf Phenolaether (B. **27**, 2540; C. 1908 II, 237).

Selenophenole. Wie der Schwefel lagert sich auch das Selen an Phenylmagnesiumbromid an unter Bildung von $C_6H_5SeMgBr$, aus dem mit verdünnten Säuren das Selenophenol entsteht. **Selenophenol** C_6H_5SeH, Kp. 182°, bildet sich auch durch Reduction der Benzolseleninsäure (S. 179) und des Diphenyldiselenids (s. u.), in das es durch Oxydation an der Luft leicht übergeht. **p-Selenokresol**, weisse Blättchen, F. 47° (C. 1906 II, 1119).

Phenylselenide und **-telluride** erhält man leicht aus den Quecksilberdiphenylverbindungen mit Selen und Tellur: **Diphenylselenid** $(C_6H_5)_2Se$, Kp.$_{14}$ 163°, wird auch durch Erhitzen von Selen mit Diphenylsulfon unter

Entweichen von Schwefeldioxyd erhalten; durch weiteres Erhitzen mit Selen bildet es **Diphenyldiselenid** $(C_6H_5)_2Se_2$, F. 63°, Kp.$_{11}$ 203°, die beständigste der Phenylselenverbindungen. **Diphenyltellurid** $(C_6H_5)_2Te$, Kp.$_{10}$ 174° s. B. **28**, 1670; **29**, 428. Weitere aromatische Selen- und Tellurverbindungen s. B. **30**, 2821.

Zweiwertige Phenole.

Mehrere Vertreter dieser Körperklassen finden sich in Pflanzen oder sind aus Pflanzenstoffen als Spaltungsproducte erhalten worden. Technisch wichtig ist besonders das *Resorcin* oder m-Dioxybenzol.

Die allgemeinen Bildungsweisen der zweiwertigen Phenole entsprechen denjenigen der einwertigen Phenole: 1. Aus Amidophenolen durch die Diazoverbindungen. 2. Durch Schmelzen a) der einwertigen Monohalogenphenole, b) der Halogenbenzolsulfosäuren, c) der Phenolsulfosäuren und Benzoldisulfosäuren mit Kalihydrat (S. 192, 173, 204). 3. Aus Dioxybenzolcarbonsäuren beim Erhitzen für sich oder mit Kalk oder Baryt. 4. o- und p-Dioxybenzole entstehen auch durch Reduction der ihnen entsprechenden Chinone. 5. o- und p-Dioyxbenzole erhält man in glatter Reaction durch Oxydation von o- und p-Oxybenzaldehyden und o- und p-Oxyacetophenonen mit Wasserstoffsuperoxyd in schwach alkalischer Lösung; m-Oxybenzaldehyd giebt bei gleicher Behandlung kein Resorcin (C. 1910 I, 634).

Verhalten. Das Verhalten der Dioxybenzole ist wesentlich bedingt durch die Stellung der beiden Hydroxylgruppen zueinander. Die drei einfachsten Dioxybenzole:

Brenzcatechin [1,2], Resorcin [1,3], Hydrochinon [1,4]

sind daher typische Vertreter der drei Gruppen zweiwertiger Phenole. An ihnen wird zweckmässig das Verhalten derartiger Verbindungen erläutert. Die zweiwertigen Phenole können mit Chlor in *hydroaromatische Ketochloride* umgewandelt werden, deren Kohlenstoffring sich leicht aufspalten lässt (vgl. S. 47). Mit Chloroform und Alkalilauge liefern sie Dioxyaldehyde, mit Tetrachlorkohlenstoff und Alkalilauge, sowie auch beim Erhitzen mit Alkalicarbonatlösungen: Dioxycarbonsäuren.

Brenzcatechingruppe. Alle o-Dioxybenzole färben sich mit Eisenchlorid grün. Sie zeichnen sich ferner vor den m- und p-Verbindungen durch die Fähigkeit aus, leicht unter Ersatz der Hydroxylwasserstoffatome cyclische Ester zu bilden.

Brenzcatechin, Pyrocatechin. o-*Dioxybenzol*, [1,2-*Phendiol*] $C_6H_4[1,2](OH)_2$, F. 104°, Kp. 245°, ist zuerst durch trockene Destillation von *Catechin*, dem Safte von *Mimosa catechu*, erhalten worden (Reinsch 1839) und bildet sich ebenso aus *Moringagerbsäure*.

Es entsteht beim Schmelzen vieler Harze mit Kalihydrat, findet sich im *Kino*, dem eingekochten Safte verschiedener Arten von *Pterocarpus*, *Butea* und *Eucalyptus*, tritt im Steinkohlentheer (B. **35**, 4324) und im Buchenholztheer auf und wird auch als Nebenproduct bei der Bereitung von Paraffin aus bituminösem Schiefer auf Grube Messel bei Darmstadt u. a. O. gewonnen. **Brenzcatechinschwefelsäure** kommt im Pferde- und im Menschenharn vor.

Künstlich entsteht es: 1. aus Phenol durch Oxydation mit H_2O_2 oder Sulfomonopersäure (C. 1904 I, 444); 2. durch Destillation der Protocatechusäure oder [1CO_2H, 3,4]-Dioxybenzoësäure; 3. beim Schmelzen von [1,2]-Chlorphenol, [1,2]-Bromphenol (B. **27**, R. 957, D. R. P. 76597), [1,2]-Benzoldisulfosäure und [1,2]-Phenolsulfosäure mit Kalihydrat; 4. aus Guajacol, dem Brenzcatechinmonomethylaether (s. u.), durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 200°.

Seine alkalischen Lösungen färben sich an der Luft zuerst grün, dann blau und schwarz. Aus der wässerigen Lösung wird durch Bleiacetat ein weisser Niederschlag $C_6H_4O_2Pb$ gefällt, eine Reaction, die weder Resorcin noch Hydrochinon zeigt. In ähnlicher Weise ist die Bildung von Antimonylverbindungen für o-Dioxybenzole characteristisch, z. B. Brenzcatechinantimonylhydroxyd $C_6H_4O_2.SbOH$ (C. 1898 II, 598). Das Brenzcatechin reducirt Silberlösung schon in der Kälte, alkalische Kupferlösung erst beim Erwärmen. Durch Silberoxyd wird es in aetherischer Lösung zu o-Benzochinon (S. 221) oxydirt. In Eisessiglösung wird Brenzcatechin durch Chlor in Tetrachlorbrenzcatechin, Tetrachlor-o-chinon (S. 221) und *Hexachlor*-o-*diketo*-R-*hexen* (S. 47) umgewandelt. In aetherischer Lösung oxydirt salpetrige Säure es zu *Dioxyweinsäure*. Ueber die Heteroringbildung aus Brenzcatechin s. die schematische Uebersicht S. 210. Mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure erhitzt liefert es *Alizarin* (s. u.) und *Hystazarin* (s. d.), vgl. Protocatechualdehyd und Protocatechusäure. Es findet in der Photographie als Entwickler Verwendung.

Aether. Einige Aether des Brenzcatechins, so der Mono- und Dimethylaether, sowie der Methylenaether sind von besonderer Wichtigkeit, da sie mit zahlreichen in der Natur vorkommenden Pflanzenstoffen in nahem Zusammenhang stehen, vgl. z. B. Eugenol, Safrol, Apiol, Vanillin, Piperonal, Papaverin etc. **Brenzcatechinmethylaether, Guajacol** HO[1]C_6H_4 [2]OCH_3, F. 28°, Kp. 250°, findet sich im Kreosot aus Buchenholztheer (B. **28**, R. 156), und unter den Destillationsproducten des Guajakharzes. Er entsteht aus Brenzcatechin mit Kalihydrat und methylschwefelsaurem Kalium bei 180°, sowie durch Erhitzen von vanillinsaurem Calcium und aus Veratrol (B. **28**, R. 362). Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid smaragdgrün (vgl. Vanillin). p-**Nitrosoguajacol** C_6H_3[2,1](OCH_3)(OH)[4]NO, aus Guajacol mit Natriumalkoholat und Aethylnitrit, giebt bei der Oxydation **Nitro-**, bei der Reduction **Amido-guajacol** $C_6H_3(OCH_3)(OH)NH_2$ (B. **30**, 2444). **Guajacolsulfosäuren** s. B. **39**, 3685; C. 1907 II, 1467. Eine grosse Zahl von Abkömmlingen des Guajacols findet bei der Behandlung der Lungentuberkulose ausgedehnte Verwendung.

Dimethylaether, Veratrol $C_6H_4[1,2](OCH_3)_2$, F. 15°, Kp. 205°, aus Guajacolkalium und Jodmethyl, aus Veratrumsäure durch Erhitzen mit Kalk.

Brenzcatechinmethylen- und -aethylenaether, Kp. 173° und 216°. **Glyoxaldibrenzcatechin** $(C_6H_4O_2)CH.CH(O_2C_6H_4)$, F. 89°, aus Acetylentetrabromid und Brenzcatechinnatrium, giebt bei der Hydrolyse, wahrscheinlich unter Zwischenbildung von Glyoxalmonobrenzcatechin $(C_6H_4O_2)CH.CHO$: o-**Oxyphenoxyessigsäure** $OHC_6H_4O.CH_2COOH$, F. 131°, die auch direkt aus Mononatriumbrenzcatechin und Chloressigsäure entsteht (J. pr. Ch. [2] **61**, 345; C. 1900 II, 327) und leicht in ihr **Lacton** $C_6H_4\!\left\langle\begin{matrix}O-CH_2\\O-CO\end{matrix}\right.$, F. 55°, Kp. 243°, übergeht (vgl. B. **40**, 2779). **Aethenbrenzcatechin** $C_6H_4\!\left\langle\begin{matrix}O-CH\\O-CH\end{matrix}\right.$ und **Propenbrenzcatechin** entstehen aus o-Oxyphenoxyacetaldehyd und o-Oxyphenoxyaceton mit Acetylchlorid oder P_2O_5 (C. 1899 II, 620).

Brenzcatechindiphenylaether $C_6H_4[1,2](OC_6H_5)_2$, F. 93°, entsteht durch Erhitzen von o-Dibrombenzol mit Phenolkalium bei Gegenwart von Kupferpulver. Analog erhält man den **Brenzcatechinmonophenylaether** $OH[1]C_6H_4[2]OC_6H_5$, F. 107°, und den **o₂-Dioxyphenylaether** $[C_6H_4OH]_2O$, F. 121°, durch Verschmelzen von o-Bromanisol mit Phenol- resp. Guajacolkalium aus dem zunächst entstehenden Mono- resp. Dimethylaether. Durch Erhitzen mit conc. Bromwasserstoffsäure geht der o_2-Dioxyphenylaether in das **Diphenylendioxyd** $C_6H_4\begin{cases}[1]O[1]\\ [2]O[2]\end{cases}C_6H_4$, F. 119°, über (B. **39**, 622).

Mono- und Dibenzoylester, F. 130° und 84° (B. **26**, 1076; A. **210**, 261).

Brenzcatechinsulfit, Kp. 211° (B. **27**. 2752); **Brenzcatechinchlorphosphin**, F. 130°; **Brenzcatechinoxychlorphosphin**, F. 35° (B. **27**, 2569), s. u.

Brenzcatechincarbonat $C_6H_4\begin{cases}[1]O\\ [2]O\end{cases}\!\!>CO$, F. 118°, Kp. 227°, aus Brenzcatechinkalium und $ClCO_2C_2H_5$ oder $COCl_2$, sowie durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Brenzcatechinmethylenaether und Zersetzen des entstandenen Dichlorbrenzcatechinmethylenaethers $C_6H_4\begin{cases}O\\ O\end{cases}\!\!>CCl_2$ mit Wasser (C. 1908 I, 1689). Die letztere Reaction ist insofern von Wichtigkeit, als die zahlreichen in der Natur vorkommenden Abkömmlinge des Brenzcatechinmethylenaethers auf diese Weise in die sonst schwer zugänglichen Derivate des Brenzcatechins verwandelt werden können; vgl. Protocatechualdehyd. Durch Erwärmen mit Alkoholen oder Aminbasen wird das Brenzcatechincarbonat leicht aufgespalten zu o-Oxyphenylkohlensäureestern bez. Carbaminsäure-o-oxyphenolestern; mit Hydrazinhydrat liefert es **Brenzcatechinkohlensäurehydrazid** $HOC_6H_4OCONHNH_2$, welches in alkoholischer Lösung leicht mit Aldehyden, nicht aber mit Ketonen reagirt (B. **18**, 697; A. **226**, 84; **300**, 135; **317**, 190). **Oxalester** $C_6H_4\begin{cases}O.CO\\ O.CO\end{cases}$, F. 185°, aus Brenzcatechinnatrium und Oxalaethylestersäurechlorid (B. **35**, 3452).

Heteroringbildungen aus Brenzcatechin. Unter Ersatz der beiden Hydroxylwasserstoffatome des Brenzcatechins entstehen *cyclische Ester* mit $SOCl_2$, PCl_3, $POCl_3$, $COCl_2$, Aethylenbromid u. a. m. (s. oben). o-Phenylendiamin, o-Amidophenol und o-Amidothiophenol condensiren sich mit Brenzcatechin zu *Phenazin*, *Phenoxazin* und *Thiodiphenylamin:*

$C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\ [2]OH\end{cases}$ —

Reagens	Produkt	Name
$SOCl_2$ →	$C_6H_4\begin{cases}[1]O\\ [2]O\end{cases}\!\!>SO$	Brenzcatechinsulfit
PCl_3 →	$C_6H_4\begin{cases}[1]O\\ [2]O\end{cases}\!\!>PCl$	Brenzcatechinchlorphosphin
$POCl_3$ →	$C_6H_4\begin{cases}[1]O\\ [2]O\end{cases}\!\!>POCl$	Brenzcatechinoxychlorphosphin
$COCl_2$ →	$C_6H_4\begin{cases}[1]O\\ [2]O\end{cases}\!\!>CO$	Brenzcatechincarbonat
$BrCH_2.CH_2Br$ →	$C_6H_4\begin{cases}[1]O-CH_2\\ [2]O-CH_2\end{cases}$	Brenzcatechinaethylenaether
$C_6H_4[1,2](NH_2)_2$ →	$C_6H_4\begin{cases}[1]-N-[1]\\ [2]-N-[2]\end{cases}C_6H_4$	Phenazin
$NH_2[2]C_6H_4[1]OH$ →	$C_6H_4\begin{cases}[1]-O-[1]\\ [2]-NH-[2]\end{cases}C_6H_4$	Phenoxazin
$NH_2[2]C_6H_4[1]SH$ →	$C_6H_4\begin{cases}[1]-S-[1]\\ [2]-NH-[2]\end{cases}C_6H_4$	Thiodiphenylamin.

Homologe Brenzcatechine. Isohomobrenzcatechin $CH_3[1]C_6H_3[2,3](OH)_2$, F. 47° (B. **24**. 4137). **Homobrenzcatechin** $CH_3[1]C_6H_3[3,4](OH)_2$, F. 51°,

Kp. 251°, findet sich in Form seines 3-Methylaethers als **Kreosol** $CH_3[1]C_6H_3[3](OCH_3)[4]OH$, Kp. 221°, im Buchenholzteer neben Phlorol und Guajacol (B. **14**, 2005; C. 1898 I, 1025). Kreosol entsteht auch neben Guajacol (S. 209) bei der Destillation des Guajakharzes. Höhere Homologe des Brenzcatechins wurden durch Behandlung von Brenzcatechin mit aliphatischen Alkoholen und Chlorzink gewonnen (B. **28**, R. 312; D. R.-P. 78882). **Aethyl-, Propyl-** und **Isopropylbrenzcatechin**, F. 39°, 60° und 78°, erhält man aus den entsprechenden Methylenaethern (C. 1904 I, 797; II, 436).

Monothiobrenzcatechin $C_6H_4[1,2](SH)(OH)$, F. 5°, Kp. 217° wird durch Reduction von **Diphenoldisulfid** $[C_6H_4OH]_2S_2$ gewonnen, das beim Erhitzen von Phenolnatrium mit Schwefel entsteht. o_2-**Dioxydiphenylsulfid** $[C_6H_4OH]_2S$, F. 142°, s. B. **39**, 1350.

Als ein Abkömmling des Dithiobrenzcatechins $C_6H_4(SH)_2$ ist das **Diphenylendisulifid** oder *Thianthren* $C_6H_4\begin{Bmatrix}[1]S[1]\\ [2]S[2]\end{Bmatrix}C_6H_4$, F. 158°, Kp. 360°, zu betrachten. Es wird erhalten durch Kochen von Phenylsulfid mit Schwefel, aus Benzol, S_2Cl_2 und Aluminiumchlorid oder Aluminiumquecksilber (C. 1899 II, 648; C. 1905 II, 228); sowie durch Erhitzen von Phenylendiazosulfid (S. 206). Es entsteht ferner bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Thiophenol oder Phenyldisulfid (C. 1909 I, 1652). Durch Salpetersäure wird es zum **Thianthrendioxyd** $C_6H_4(SO)_2C_6H_4$, F. 230°, oxydirt, das sich beim Erhitzen auf 270° in **Thianthrenmonosulfon** $C_6H_4\begin{Bmatrix}SO_2\\ S\end{Bmatrix}C_6H_4$, F. 279°, umlagert. Durch Oxydation des Thianthrens mit Chromsäure oder Kaliumpermanganat entsteht das **Thianthrendisulfon** $C_6H_4(SO_2)_2C_6H_4$, F. 234°. Aus letzterem wird durch Erhitzen mit Selen: **Diphenylendiselenid**, *Selenanthren* $C_6H_4:(Se_2):C_6H_4$, F. 181°, $Kp._{11}$ 223°, gebildet (B. **29**, 435, 443).

Resorcingruppe. Das Resorcin und viele seiner Homologen verbinden sich mit Phtalsäureanhydrid zu *Fluoresceïnen* (s. d.). Eisenchlorid färbt die wässerigen Lösungen der m-Dioxybenzole dunkelviolett.

Resorcin $C_6H_4[1,3](OH)_2$, F. 118°, Kp. 276°, entsteht aus *Galbanumharz, Asa foetida*, und anderen Harzen beim Erhitzen mit Kali, bei der Destillation von Brasilienholzextract. Ferner wird es aus vielen m-Disubstitutionsproducten des Benzols, wie [1,3]-Chlor- und [1,3]-Jodphenol, [1,3]-Phenolsulfosäure, [1,3]-Benzoldisulfosäure u. a. beim Verschmelzen mit Kali oder Natron bei 230—280° erhalten, aus *Umbelliferon* entsteht es ebenfalls auf diesem Wege. Aber auch o- und p-Verbindungen (B. **7**, 1175; **8**, 365) liefern mit Kali oder Natron verschmolzen, besonders bei höherer Temperatur, Resorcin, daher ist die Kalischmelze zu Ortsbestimmungen nicht brauchbar (S. 191). Technisch bereitet man das Resorcin aus m-Benzoldisulfosäure (J. pr. Ch. [2] **20**, 319).

Eigenschaften und Verhalten. Das Resorcin krystallisirt in rhombischen Prismen oder Tafeln. In Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich, nicht aber in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Es schmeckt intensiv süss. Seine wässerige Lösung wird durch Bleiacetat nicht gefällt: Unterschied von Brenzcatechin.

Durch Natriumamalgam wird Resorcin in *Dihydroresorcin* (A. **278**, 20) oder m-*Diketohexamethylen* (B. **27**, 2129) verwandelt; Bromwasser giebt **Tribromresorcin**, F. 111°; Chlor in Eisessig führt es schliesslich in *Heptachlorresorcin* über (S. 48) (B. **26**, 498), das sich leicht aufspalten lässt. Durch Schmelzen mit Natron geht es in Phloroglucin, Brenzcatechin und *Diresorcin*

$(HO)_2C_6H_3.C_6H_3(OH)_2$ über (B. **26**, R. 233). Durch Erhitzen mit Salzsäure erhält man aus Resorcin das Chlorhydrat eines *Triresorcins* $C_{18}H_{14}O_4$ (A. **289**, 61).

Aether und Ester. **Monomethylaether**, Kp. 243° (B. **16**, 151; J. pr. Ch. [2] **61**, 109). **Dimethylaether**, Kp. 214° (B. **10**, 868). **Diphenylaether**, F. 61° (A. **350**, 96). **Diacetylester**, Kp. 278° (B. **16**, 552). **Dikohlensäureester** $C_6H_4(OCO_2C_2H_5)_2$, Kp. 300° (B. **13**, 697). **Dibenzoat**, F 117° (A. **210**, 256). Das Resorcin verbindet sich auch mit Zuckerarten unter dem Einfluss von Salzsäure (B. **27**, 1356).

Erhitzt man Resorcin mit Phtalsäureanhydrid, so entsteht *Fluorescein*. Aus Resorcin und Natriumnitrit entsteht ein tiefblauer Farbstoff, der durch Säuren roth gefärbt wird: der Indicator *Lacmoïd* (B. **17**, 2617; **18**, R. 126); mit salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure die Farbstoffe *Resorufin* (s. d.) und *Resazurin* (s. d.), Abkömmlinge des *Phenoxazins* (s. d.) (B. **23**, 718).

Durch Einwirkung von Diazobenzolnitrat oder -chlorid auf wässerige oder alkalische Resorcinlösung entstehen: **Benzolazoresorcin** $(C_6H_5N_2)C_6H_3(OH)_2$ (Constit. s. C. 1901 II, 767), α- und β-**Resorcindisazobenzol** $(C_6H_5N_2)_2C_6H_2(OH)_2$ (B. **15**, 2816; **16**, 2858; **17**, 880) und **Resorcintrisazobenzol** $(C_6H_5N_2)_3C_6H(OH)_2$, F. 254° (B. **40**, 3211); mit dem Diazochlorid des Amidoazobenzols: **Azobenzolazoresorcine** $C_6H_5N_2.C_6H_4N_2.C_6H_3(OH)_2$ (B. **15**, 2817).

Bei Einwirkung von Amylnitrit auf die alkalische Lösung von Resorcin entsteht 4-**Nitrosoresorcin** $NO[4]C_6H_3[1,3](OH)_2$ (B. **35**, 4191); dagegen bildet sich in saurer Lösung sogleich **Dinitrosoresorcin**, *Dichinoyldioxim* $C_6H_2[1,3](OH)_2[4,6](NO)_2$ oder $C_6H_2O_2(NOH)_2$, gelbbraune Blättchen, bei 115° verpuffend; kommt in pastöser Form als *Solidgrün* oder *Chlorine* in den Handel (B. **20**, 3133). **Nitrosoresorcinmonomethyl- und -aethylaether** $NO[4]C_6H_3[3]OH[1]OCH_3$ resp. OC_2H_5, existiren in je zwei isomeren Modificationen, einer labilen grünen und einer stabilen gelbbraunen Form. Beim Erhitzen auf 130° geht die erstere in die letztere über. Beide Modificationen liefern dasselbe Alkalisalz, aus dessen Lösung durch Säuren die gelbbraune Modification abgeschieden wird. Die Isomerie ist vielleicht im Sinne folgender Formeln zu deuten: $(RO)C_6H_3(OH)NO$ und $(RO)C_6H_3{:}O{:}(NOH)$, wonach die grüne Form als wahres Nitrosophenol, die gelbe als o-Chinonmonoxim aufzufassen ist (J. pr. Ch. [2] **70**, 332) vgl. S. 196.

v-**Nitroresorcin** $(NO_2)[2]C_6H_3[1,3](OH)_2$, F. 85°, orangerote Nadeln, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, entsteht durch Nitriren der Resorcindisulfosäure und Abspaltung der Sulfogruppen mit überhitztem Wasserdampf (B. **37**, 726).

v-**Dinitroresorcin** $(NO_2)_2[2,4]C_6H_2[1,3](OH)_2$, F. 148°, durch Einwirkung von Salpetersäuredämpfen auf Resorcin, sowie durch Kochen von Dinitroresorcylsäure mit Wasser (C. 1905 I, 933). **Iso-dinitroresorcin** $(NO_2)_2[4,6]C_6H_2[1,3](OH)_2$, F. 212°.

Trinitroresorcin, *Styphninsäure*, *Oxypikrinsäure* $(NO_2)_3[2,4,6]C_6H[1,3](OH)_2$, F. 175°, entsteht durch Einwirkung kalter Salpetersäure auf Resorcin und verschiedene Gummiharze, wie *Galbanum* u. a. m., ferner durch Nitriren von m-Nitrophenol und verschiedenen Dinitrophenolen. Durch Eisenvitriol und Kalkwasser entsteht eine grüne Färbung (Pikrinsäure: blutroth). **Diaethylester**, F. 120° (C. 1903 II, 829), wird durch Zinn und Salzsäure zu **Triaminoresorcinaether** reducirt. Die Styphninsäure liefert, ähnlich wie die Pikrinsäure, mit Kohlenwasserstoffen wie Naphtalin, Phenanthren etc. und mit Aminen gut krystallisirende Molecularverbindungen (C. 1909 I, 526).

Tetranitroresorcin $(NO_2)_4C_6(OH)_2$, F. 152°, liefert beim Kochen mit Wasser Trinitrophloroglucin (C. 1908 I, 724).

Thioresorcin $C_6H_4[1,3](SH)_2$, F. 27°, Kp. 243°, durch Reduction des Benzol-m-disulfosäurechlorids, giebt beim Erhitzen mit Phenylisocyanat ein Bisphenylcarbamat $C_6H_4(SCONHC_6H_5)_2$, F. 179° (B. **29**, R. 177; C. 1900 I, 252).

Homologe Resorcine. Von den nachfolgenden, mit ihren Schmelz- und Kochpunkten aufgeführten Körpern ist das weiter unten eingehender abgehandelte Orcin bei weitem am wichtigsten:

Orcin	$CH_3[1]C_6H_3[3,5](OH)_2$	107°	290°	
Kresorcin	$CH_3[1]C_6H_3[2,4](OH)_2$	104°	269°	(B. **19**, 136).
2,6-**Dioxytoluol**	$CH_3[1]C_6H_3[2,6](OH)_2$	64°	—	(B. **17**, 1963).
3,5-**Dioxy-o-xylol**	$(CH_3)_2[1,2]C_6H_2[3,5](OH)_2$	137°	—	(A. **329**, 305).
2,4-**Dioxy-m-xylol**	$(CH_3)_2[1,3]C_6H_2[2,4](OH)_2$	147°	149°	(B. **23**, 3114).
m-Xylorcin	$(CH_3)_2[1,3]C_6H_2[4,6](OH)_2$	125°	277°	(B. **19**, 2318).
β-Orcin	$(CH_3)_2[1,4]C_6H_2[3,5](OH)_2$	163°	279°	(B. **19**, 2318).
Mesorcin	$(CH_3)_3[1,3,5]C_6H[2,4](OH)_2$	149°	275°	(A. **215**, 100].
Di-tertiär-amylresorcin	$(C_5H_{11})_2C_6H_2[1,3](OH)_2$	89°	—	(B. **25**, 2653).

Orcin, 3,5-*Dioxytoluol* $CH_3[1]C_6H_3[3,5](OH)_2$ (B. **15**, 2995) findet sich in vielen Flechten der Gattung *Roccella* und *Lecanora* theils in freiem Zustand, theils als *Orcincarbonsäure* oder *Orsellinsäure*, theils als *Erythrin* oder *Diorsellinsäure-erythritester* (s. Bd. I). Es wird aus der Orsellinsäure durch trockene Destillation oder durch Kochen mit Kalk erhalten.

Orcin entsteht auch durch Schmelzen von Aloëextract mit Aetzkali. Ferner ist Orcin aus 1,3,5-Dinitrotoluol und aus anderen Toluolderivaten erhalten worden (B. **15**, 2990). Orcin bildet sich bei der Destillation von s-dioxyphenylessigsaurem Silber $(HO)_2[3,5]C_6H_3[1]CH_2CO_2Ag$ (B. **19**, 1451) und beim Erhitzen von Dehydracetsäure (s. Bd. I) mit concentrirter Natronlauge (B. **26**, R. 316).

Orcin krystallisirt mit $1H_2O$ in farblosen sechsseitigen Prismen. Löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und schmeckt süsslich. Es schmilzt wasserhaltig gegen 56°, verliert allmählich das Krystallwasser und schmilzt wasserfrei bei 107°, kocht bei 290°. Die wässerige Lösung wird durch Bleiacetat gefällt; durch Eisenchlorid wird sie *blauviolett* gefärbt. Bleichkalklösung bringt eine bald verschwindende dunkelviolette Färbung hervor. Mit Diazokörpern bildet es Azofarbstoffe. Mit Phtalsäureanhydrid bildet es kein Fluoresceïn (S. 212). Durch Behandlung mit Chlor in Eisessig entsteht **Trichlororcin,** F. 127°, mit Chlor in Chloroform **Pentachlororcin** oder [1,3,5]-**Diketomethylenpentachlor-R-hexen** (B. **26**, 317) (S. 47).

Dinitrosoorcin $CH_3.C_6H(OH)_2(NO)_2$ s. B. **20**, 1608. **Nitrosoorcin,** *Oxytolu-o-chinonoxim* $CH_3[1]C_6H_2[3,5,4](OH)_2(NO)$ besteht in zwei Modificationen: dunkelrothe Nadeln und hellgelbe Krystalle, beim Erhitzen auf 128° gehen die ersteren in die letzteren über (B. **39**, 162); es ist als Abkömmling eines Orthochinons (S. 221) zu betrachten, denn sein **Methylaether,** der sowohl durch Methyliren des Chinonoxims als auch aus Orcinmonomethylaether mit N_2O_3 entsteht, giebt bei der Reduction ein o-Amidophenol (B. **32**, 3419; **36**, 882). **Amidoorcin** und Oxydationsproducte desselben, welche dem natürlichen *Lackmus*farbstoff (S. 214) nahestehen, s. C. 1898 II, 974; 1903 I, 25.

Lässt man die ammoniakalische Lösung des Orcins an der Luft stehen, so geht es in Orceïn $C_{28}H_{24}N_2O_7$ (B. **23**, R. 647) über, das sich als rothbraunes, amorphes Pulver ausscheidet. Es löst sich in Alkohol und Alkalien mit dunkelrother Farbe und wird durch Säuren wieder gefällt. Mit

Metalloxyden giebt es rothe Lackfarben. Das Orceïn bildet den Hauptbestandtheil des käuflichen *Orseillefarbstoffs*, auch Persio, Cudbear, franz. Purpur genannt, welcher aus denselben Flechten wie das Orcin durch Einwirkung von Ammoniak und Luft gewonnen wird. Der Lackmus wird ebenfalls aus Flechten: *Roccella* und *Leconora*, durch Einwirkung von Ammoniak und Kaliumcarbonat gewonnen. Die concentrirte blaue Lösung des entstehenden Kaliumsalzes bildet mit Kreide oder Gyps gemengt den käuflichen *Lackmus*.

Isorcin, *Kresorcin* oder γ-*Orcin*, aus 2,4-Toluoldisulfosäure mit Kali, aus Amido-o-Kresol u. a. m. Es entsteht ferner aus dem Methylenbisresorcin (s. d.), dem Einwirkungsproducte von Formaldehyd auf Resorcin, durch Reduction mit Zinkstaub und Natronlauge. Durch Wiederholung der Condensation mit Formaldehyd und Reduction des entstandenen Methylenbiskresorcins erhält man das m-**Xylorcin** (C. 1907 I, 547). In analoger Weise wurde aus dem Orcin das 3,5-**Dioxy-o-xylol** und das 1,2,6-**Trimethyl**-3,5-**dioxybenzol** gewonnen (A. **329**, 305). p-**Xylorcin** oder β-*Orcin*, aus m-Dinitro-p-xylol, färbt sich in ammoniakhaltiger Luft rasch roth. Es ist aus verschiedenen Flechtensäuren, wie *Usninsäure*, durch Destillation erhalten worden.

Mesorcin oder *Dioxymesitylen* entsteht aus Dinitromesitylen.

Hydrochinongruppe. Die p-Dioxybenzole werden gewöhnlich Hydrochinone genannt, weil sie leicht durch Reduction der p-Chinone erhalten werden und ebenso leicht schon durch Oxydation mit Eisenchlorid in Chinone übergehen.

Hydrochinon, p-*Dioxybenzol* $C_6H_4[1,4](OH)_2$, F. 169⁰, wurde zuerst bei der trockenen Destillation der *Chinasäure* (s. d.) und beim Erwärmen ihrer wässerigen Lösung mit Bleisuperoxyd beobachtet (Wöhler, A. **65**, 349):

$$C_6H_7(OH)_4COOH + O = C_6H_4(OH)_2 + CO_2 + 3H_2O.$$

Es entsteht durch Spaltung des Glucosids *Arbutin* (s. d.) neben Glucose und findet sich im Zuckerbusch, *Protea mellifera* (B. **29**, R. 416). Ferner bildet es sich bei der electrolytischen Oxydation einer mit Schwefelsäure angesäuerten alkoholischen Benzollösung (B. **27**, 1942), aus p-Jodphenol beim Schmelzen mit Kalihydrat bei 180⁰, aus [2,5]-Oxysalicylsäure, aus p-Amidophenol und in kleinen Mengen bei der Destillation bernsteinsaurer Salze.

Man stellt das Hydrochinon durch Reduction von Chinon mit schwefliger Säure dar, entzieht es der wässerigen Flüssigkeit mit Aether und krystallisirt aus heissem, etwas schweflige Säure enthaltendem Wasser unter Reinigung mit Thierkohle um (B. **19**, 1467).

Das Hydrochinon ist dimorph, es sublimirt in monoklinen Blättchen und krystallisirt in hexagonalen Prismen; rasch erhitzt, zersetzt es sich. In Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Mit H_2S und SO_2 bildet es krystallinische Verbindungen, die durch Wasser zersetzt werden. Ammoniak färbt die wässerige Lösung rothbraun. Bleiacetat fällt die Hydrochinonlösung nur bei Gegenwart von Ammoniak. Durch Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, Kaliumdichromat und Schwefelsäure, wird das Hydrochinon in Chinon übergeführt, als Zwischenproduct entsteht *Chinhydron* (S. 223). Mit Hydroxylamin bildet Hydrochinon, ebenso wie Chinon: *Chinondioxim* (S. 228) (B. **22**, 1283). Es vereinigt sich nicht mit Diazoniumsalzen zu Azoverbindungen, sondern wird durch dieselben zu Chinon oxydiert (C. 1908

II, 409). Hydrochinon findet als Entwickler in der Photographie Verwendung und als antifermentatives und antipyretisches Mittel in der Therapie.

Aether. **Hydrochinonmonomethylaether** $CH_3O[4]C_6H_4[1]OH$, F. 53°, Kp. 247°, aus *Methylarbutin* (S. 214), aus Hydrochinon mit Aetzkali und Jodmethyl oder methylschwefelsaurem Kalium (B. **14**, 1989). **Dimethylaether**, F. 56°, Kp. 205°. **Aethylaether**, F. 66°, Kp. 246°, findet sich in geringer Menge im Sternanisöl. **Diaethylaether**, F. 71°. **Diphenylaether**, F. 77° (A. **350**, 97).

Hydrochinonbischlorphosphin $C_6H_4(OPCl_2)_2$, F. 65°, Kp.$_{65}$ 200°, und **Hydrochinonbisoxychlorphosphin** $C_6H_4(OPOCl_2)_2$, F. 123°, Kp.$_{70}$ 270° (B. **27**, 2568).

Hydrochinondiacetat $C_6H_4(OCOCH_3)_2$, F. 123°, **Hydrochinondibenzoat** $C_6H_4(OCOC_6H_5)_2$, F. 199°.

Homologe Hydrochinone wurden meist durch Einwirkung von SO_2 auf die homologen Chinone erhalten. **Toluhydrochinon** und andere Homologe entstehen auch aus p-*Tolylhydroxylamin* und anderen p-Alkylphenylhydroxylaminen (S. 80) durch heisse verd. Schwefelsäure, aus den zunächst auftretenden *Chinolen* (s. d.) unter Atomverschiebung. Auf das intermediäre Auftreten des Toluchinols ist auch die eigentümliche Bildung des Toluhydrochinons bei der Oxydation von p-Kresol mit Kaliumpersulfat zurückzuführen (B. **41**, 299). Das **Hydro-p-xylochinon** führt den Namen *Hydrophloron*. Das **Dimethylhydrothymochinon**, Kp. 249°, findet sich im aetherischen Oel von *Arnica montana* (A. **170**, 363), sowie im Ayapanaöl von Eupatorium Ayapana (B. **41**, 509). Das **Ditertiär-amylhydrochinon** entsteht aus Hydrochinon und Isoamylen mit Eisessig und Schwefelsäure (B. **25**, 2650).

Hydrotoluchinon	$CH_3[1]C_6H_3[2,5](OH)_2$	F. 124° (A. **215**, 159); (B. **15**, 2981).
Hydro-o-xylochinon	$(CH_3)_2[1,2]C_6H_2[3,6](OH)_2$	» 124° (B. **18**, 2673).
Hydro-m-xylochinon	$(CH_3)_2[1,3]C_6H_2[2,5](OH)_2$	» 150° (B. **18**, 1151).
Hydro-p-xylochinon	$(CH_3)_2[1,4]C_6H_2[2,5](OH)_2$	» 212° (A. **215**, 169).
Hydro-cumochinon. . . .	$(CH_3)_3[1,2,4]C_6H[3,6](OH)_2$	» 169° (B. **18**, 1152).
Hydro-thymochinon . .	$(CH_3)(C_3H_7)[1,4]C_6H_2[2,5](OH)_2$	» 139°, Kp. 290°.
Di-tert.-amylhydrochinon . .	$(C_5H_{11})_2C_6H_2[1,4](OH)_2$	» 185°.

Substituirte Hydrochinone. Durch Einwirkung von conc. Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure auf p-Chinon wurden Monochlor- und Monobromhydrochinon erhalten (B. **12**, 1504), aus Monochlorchinon: Dichlorhydrochinon u. s. w. (A. **210**, 153). Di-, Tri- und Tetrachlorhydrochinon entstehen aus dem entsprechenden gechlorten Chinon mit SO_2; das Tetrachlorhydrochinon giebt mit den Fettsäuren gut krystallisirende Ester (C. 1899 II, 336).

Monochlorhydrochinon	F. 104°;	Monobromhydrochinon	F. 110°
[2,5]-Dichlorhydrochinon	» 166°;	[2,5]-Dibromhydrochinon	» 186°
[2,6]-Dichlorhydrochinon	» 158°;	[2,6]-Dibromhydrochinon	» 163°
Trichlorhydrochinon	» 134°;	Tribromhydrochinon	» 136°
Tetrachlorhydrochinon	» 232°;	Tetrabromhydrochinon	» 244°.

Nitrohydrochinon, F. 133°, aus Nitrophenol mit überschwefelsaurem Ammoniak (J. pr. Ch. [2] **48**, 179). Durch Nitriren des Diaethylaethers und des Diacetates des Hydrochinons entstehen [2,3]-**Dinitro-** und [2,5]-**Dinitrodiaethylhydrochinon**, F. 233° und 176° (A. **215**, 149), die in dasselbe **Trinitrodiaethylhydrochinon**, F. 130°, übergehen, und [2,5]-**Dinitrohydrochinondiacetat**, F. 96°. Letztere Verbindung tauscht leicht eine NO_2-Gruppe gegen NHC_6H_5 aus (B. **24**, 3824). **Dinitrohydrochinon** aus Dinitroarbutin und aus Dinitrohydrochinondiacetat.

Durch Reduction wurden aus den Nitroverbindungen **Amidohydrochinone** erhalten (B. **22**, 1656; **23**, 1211). 1,4-**Diamidohydrochinon** entsteht aus dem Dioxim des 2,5-Dioxychinons (S. 226).

Dichlorhydrochinondisulfosäure $(HO)_2C_6Cl_2(SO_3H)_2$, aus Tetrachlorchinon und Kaliumdisulfit (A. **114**, 324). Ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid indigoblau gefärbt. Beim Kochen mit Kalilauge geht sie unter Oxydation durch Luftsauerstoff in *Euthiochronsäure* (S. 226) über.

Monothiohydrochinon $C_6H_4[1,4](OH)(SH)$, F. 30°, Kp.$_{45}$ 167°, aus p-Diazophenolchlorid mit Kaliumxanthogenat. **p-Oxydiphenylsulfid** $C_6H_5S[1]C_6H_4[4]OH$, entsteht durch Erhitzen von Benzolsulfinsäure mit Phenol auf 150° (C. 1904 I, 130). **Dithiohydrochinon** $C_6H_4[1,4](SH)_2$, F. 98°, aus p-Benzoldisulfosäurechlorid oder p-Diazophenyldisulfid, oxydirt sich an der Luft allmählich zu **p-Phenylendisulfid** $[C_6H_5S_2]_x$. Durch Methylirung geht es in das **p-Phenylendimethylsulfid** $C_6H_4(SCH_3)_2$, F. 85°, über, das bei der Oxydation mit Salpetersäure ein **Disulfoxyd** $C_6H_4(SOCH_3)_2$, F. 188°, und ein **Disulfon** $C_6H_4(SO_2CH_3)_2$, F. 260°, liefert (B. **42**, 2721).

Dreiwertige Phenole.

Die drei isomeren Trioxybenzole sind in dem Pyrogallol, Phloroglucin und Oxyhydrochinon bekannt.

Als Bildungsweise für Polyoxybenzole ist noch die Hydrolyse von Polyamidobenzolen (S. 119) zu nennen, die besonders zur Darstellung der Phloroglucine oder sym. Trioxybenzole verwendbar ist.

Pyrogallol, *Pyrogallussäure* $C_6H_3[1,2,3](OH)_3$, F. 132°, entsteht unter Abspaltung von CO_2 aus der Gallussäure oder Pyrogallolcarbonsäure $CO_2H[1]C_6H_2[3,4,5](OH)_3$ beim Erhitzen für sich, wie Scheele zuerst 1786 beobachtete, oder besser beim Erhitzen mit Wasser auf 210°; ferner aus den zwei p-Chlorphenol-disulfosäuren und aus *Hämatoxylin* beim Schmelzen mit Kalihydrat. Es bildet weisse glänzende Blättchen oder Nadeln. Löst sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol und Aether. Die alkalische Lösung absorbirt sehr energisch Sauerstoff, wobei zunächst besonders bei Anwendung von Barythydrat, Hexaoxydiphenyl $(HO)_3C_6H_2.C_6H_2(OH)_3$ gebildet wird (B. **35**, 2954) und weiterhin Zersetzung in CO_2, Essigsäure und braune Substanzen eintritt. Es dient in der Gasanalyse zur Bestimmung des Sauerstoffs, sowie als Entwickler in der Photographie. Das Pyrogallol reducirt rasch Silber, Quecksilber und Gold aus ihren Salzen, indem es zu Essigsäure und Oxalsäure oxydirt wird.

Durch oxydhaltiges Eisenvitriol wird die Lösung blau, durch Eisenchlorid roth gefärbt. Essigsaures Blei giebt einen weissen Niederschlag von $C_6H_3(OH)_2OPbOH$. In wässeriger oder alkoh. Lösung wird Pyrogallol durch Jodlösung purpurroth gefärbt; in gleicher Weise reagiren Gallussäure und Tannin. Durch electrolytische Oxydation wird Purpurogallin gebildet (C. 1903 I, 927; 1904 I, 798, 1005).

1-Monomethylaether, F. 40°, Kp.$_{16}$ 147°. 2-Monomethylaether, F. 87°, Kp.$_{24}$ 155°. 1,3-Dimethylaether, F. 251°, Kp. 26°, im Buchenholzkreosot (B. **11**, 333; M. **19**, 557); er entsteht auch durch partielle Verseifung des Pyrogalloltrimethylaethers. Es ist bemerkenswerth, dass hierbei das mittelständige Methoxyl am leichtesten verseift wird (C. 1905 II, 1062). Durch Oxydationsmittel wird der Pyrogalloldimethylaether zu *Coerulignon* (s. d.),

einem Diphenylderivat, oxydirt. 1,2-Dimethylaether, Kp. 235° (C. 1904 II, 1118). Trimethylaether, F. 47°, Kp. 235° (B. **21**, 607, 2020). Aethyl-, Diaethyl- und Triaethylaether schmelzen bei 95°, 79° und 39°.

Das Dimethylacetat, Syrup, giebt mit Chromsäure ein Chinon $C_6H_2(OCH_3)_2O_2$, das Triacetat krystallisirt. **Pyrogallolcarbonat** $OHC_6H_3\{^{O}_{O}\}CO$, F. 133°, aus Pyrogallol und Phosgen in Pyridinlösung. Durch heisses Wasser wird Pyrogallol regenerirt (B. **37**, 106).

Trichlorpyrogallol $C_6Cl_3(OH)_3$, F. 177° u. Z. (B. **20**, 2035).

4-**Brompyrogallol** $Br[4]C_6H_2[1,2,3](OH)_3$, F. 140° u. Z.; 4,6-**Dibrompyrogallol** $Br_2[4,6]C_6H[1,2,3](OH)_3$, F. 158° u. Z., entstehen durch Bromirung des Pyrogallolcarbonats. **Tribrompyrogallol** $C_6Br_3(OH)_3$, aus Pyrogallol mit Brom, geht mit Brom erwärmt in **Xanthogallol** $C_{18}H_4Br_{14}O_6$, F. 122°, über (A. **245**, 335).

4-**Nitro**- und 4,6-**Dinitropyrogallol**, F. 162° und 208°, durch Nitriren von Pyrogallolcarbonat. Durch Reduction erhält man die entsprechenden Amidoverbindungen als leicht oxydable Substanzen, welche beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren in 1,2,3,4-Tetraoxy- resp. Pentaoxybenzol übergehen (B. **37**, 114).

Methyl-pyrogalloldimethylaether $CH_3C_6H_2(OH)(OCH_3)_2$, F. 36°, Kp. 265°, findet sich im *Buchenholzkreosot* (B. **12**, 1371). [1]-**Methyl**-[3,4,5]-**pyrogallol**-[4,5]-**dimethylaether**, *Iridol*, F. 57°, Kp. 249°, aus *Iridinsäure* $CO_2H.CH_2C_6H_2(OH)(OCH_3)_2$, durch Destillation (B. **26**, 2018). **Propylpyrogalloldimethylaether**, *Pikamar* $C_3H_7.C_6H_2(OH)(OCH_3)_2$, Kp. 245°, wurde von Reichenbach im Buchenholzkreosot entdeckt (A. **8**, 224; B. **11**, 329). 5-**Amidopyrogalloltrimethylaether** $(CH_3O)_3C_6H_2NH_2$, F. 114°, aus Trimethylgallussäureamid (A. **340**, 224).

Phloroglucin $C_6H_3[1,3,5](OH)_3$ schmilzt rasch erhitzt bei 218°. Es wurde 1855 von Hlasiwetz durch Spaltung von *Phloretin* (s. d.) zuerst erhalten und entsteht auch aus *Quercetin*, *Hesperidin* und anderen *Glycosiden* (s. d.). Es bildet sich beim Verschmelzen verschiedener Harze, wie Catechin, Kino, Gummigutt, Drachenblut und anderen mit Kali. Durch Schmelzen mit Natron wird Phloroglucin aus Resorcin (S. 211) (B. **14**, 954; **18**, 1323), sowie aus Orcin (S. 213) und Benzoltrisulfosäure (S. 175) gewonnen. Der synthetische *Phloroglucindicarbonsäureester* (s. d.) geht beim Verseifen unter Abgabe von $2CO_2$ in Phloroglucin über (B. **18**, 3454). Dargestellt wird es am besten aus sym. Triamidobenzol (S. 119), das man nicht isolirt, sondern durch Kochen der direkt aus Trinitrobenzol gewonnenen Zinndoppelsalzlösung mit Salzsäure hydrolysirt.

Auf ähnlichem Wege wurden homologe Phloroglucine erhalten: **Mono-, Di- und Trimethylphloroglucin** $C_6H_2(CH_3)(OH)_3$, $C_6H(CH_3)_2(OH)_3$, $C_6(CH_3)_3(OH)_3$, schmelzen bei 215°, 163° und 184° (C. 1898 II, 537; 1900 I, 600 ff.).

Das Phloroglucin krystallisirt mit $2H_2O$ in grossen Prismen, die an der Luft verwittern. Bei 100° verliert es alles Krystallwasser, schmilzt bei 218° und sublimirt. Es schmeckt süsslich und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violettblau gefärbt und giebt mit Bleiacetat eine Fällung. Beim Einleiten von Chlor in die wässerige Lösung wird Phloroglucin in *Dichloressigsäure* und *Tetrachloraceton* gespalten (S. 49); als Zwischenproduct entsteht zunächst *Hexachlortriketo*-R-*hexylen;* ähnlich verhalten sich die homologen Phloroglucine (C. 1899 II, 759). Ueber die Einwirkung von Brom s. B. **23**, 1707.

Durch Reduction wird das Phloroglucin in *Phloroglucit* (s. d.) oder sym. *Trioxyhexamethylen* (B. **27**, 357) übergeführt.

Das Phloroglucin verhält sich seinen meisten Reactionen nach, so mit Phenylisocyanat (B. **37**, 4637, vgl. dagegen B. **38**, 48), wie ein dreiwertiges Phenol $C_6H_3(OH)_3$; andererseits bildet es mit 3 Mol. Hydroxylamin ein Trioxim (s. u.) und könnte demnach auch als ein Triketon, als [1,3,5]-*Triketo-hexamethylen* aufgefasst werden (B. **19**, 159):

$$CH\begin{matrix}\diagup C(OH)-CH \diagdown \\ \diagdown C(OH)=CH \diagup\end{matrix}C.OH \quad \text{und} \quad CH_2\begin{matrix}\diagup CO-CH_2 \diagdown \\ \diagdown CO-CH_2 \diagup\end{matrix}CO$$

Trioxybenzol Triketo-hexamethylen.

Zur Erklärung der Trioximbildung könnte man annehmen, dass die [1,3,5]-Trioxybenzolformel die labile Pseudoform des Phloroglucins sei.

In Ketoform reagirt das Phloroglucin auch bei der Methylirung mit Jodmethyl und Alkali, welche schliesslich zum **Hexamethylphloroglucin** oder **Hexamethyltriketohexamethylen** $C_6(CH_3)_6O_3$, F. 80°, Kp. 248°, führt, das auch durch Methyliren der homologen Methylphloroglucine entsteht und durch rauch. Salzsäure in Di-isopropylketon und Isobuttersäure gespalten wird (B. **23**, R. 462; C. 1899 II, 760). — Eigenthümlich ist die Condensation des Phloroglucins bez. seiner Homologen mit Salicylaldehyd zu *Fluoronen* (s. d.), bei welcher Reaction ein Theil des Phloroglucinmoleculs in Keto-, ein anderer in Hydroxylform reagirt (M. **21**, 62).

Das Phloroglucin verbindet sich leicht mit Formaldehyd zum Methylenbisphloroglucin $CH_2[C_6H_2(OH)_3]_2$, einem Diphenylmethanderivat, das bei der Reduction mit Zinkstaub und Natronlauge in Phloroglucin und Methylphloroglucin neben wenig Dimethyl- und Trimethylphloroglucin zerfällt (A. **329**, 269). In naher Beziehung zu dieser Verbindung steht die Filixsäure aus *Aspidium filix mas*, welche bei der Reduction mit Zinkstaub und Natronlauge, neben Phloroglucin, Mono-, Di- und Trimethylphloroglucin, **Butyrylfilicinsäure** liefert; letztere wird bei längerer Einwirkung der genannten Reagentien in n-Buttersäure und **Filicinsäure** gespalten, die wahrscheinlich als gem-Dimethyldioxydihydroketobenzol $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!\frac{OH\ \ H}{OH\ \ H}\!:\!O$ aufzufassen ist (A. **307**, 249; **318**, 230).

Phloroglucintrioxim $C_6H_6(NOH)_3$, Krystallpulver, das bei 155° explodirt. Phenylhydrazin addirt sich an Phloroglucin ähnlich wie an Oxalessigester und Dioxobernsteinsäureester (S. 154).

Trinitrosophloroglucin $C_6(NO)_3(OH)_3$ (B. **11**, 1375) und **Trinitrophloroglucin** $C_6(NO_2)_3(OH)_3$, geben bei der Reduction **Triamidophloroglucin** $C_6(NH_2)_3(OH)_3$, das beim Kochen mit MnO_2 und Soda *Krokonsäure* (S. 228) liefert (B. **26**, 2185).

Phloroglucinaether entstehen aus den Phloroglucinen beim Behandeln mit Alkoholen und Salzsäure oder bei der Methylirung mit Diazomethan oder Dimethylsulfat in aetherischer Lösung (C. 1906 II, 1836). **Monomethylaether**, F. 75—78°, $Kp._{16}$ 213°, giebt ein Mononitrosoderivat, das sich in Oxymethoxy-p-chinon überführen lässt, als dessen Monoxim es zu betrachten ist (C. 1903 I, 285) und ein Dinitrosoderivat, das bei der Reduction Diamidodioxyanisol liefert. **Dimethylaether**, F. 37°, $Kp._{17}$ 172—175°, bildet mit N_2O_3 nebeneinander ein o- und ein p-Nitrosoderivat, die als 3,5-Dimethoxy-chinonoxim, rote Blättchen, und 3,5-Dimethoxy-p-chinonoxim, gelbe Nadeln, unterschieden werden können (M. **21**, 15). Der **Trimethylaether**, F. 52°, Kp. 255°, wird auch durch Spaltung des *Methyldihydrocotoïns* (s. d.) durch Kali erhalten. **Triphenylaether**

$C_6H_3(OC_6H_5)_3$, F. 112°, durch Erhitzen von sym. Tribrombenzol mit Phenolkalium bei Gegenwart von Kupferbronze (A. **350**, 102). Ueber Chlorirungsproducte der Phloroglucinaether s. C. 1902 II, 739.

Phloroglucintriacetat, F. 105°.

Trithiophloroglucin $C_6H_3(SH)_3$, F. 58°, durch Reduction des sym. Benzoltrisulfosäurechlorids mit Zinn und Salzsäure. **Triacetat**, F. 74°. **Trimethylaether**, F. 68° (B. **42**, 3252).

Oxyhydrochinone: werden durch Reduction von Oxychinonen erhalten. Das **Oxyhydrochinon** $C_6H_3[1,2,4](OH)_3$, F. 140°, entsteht neben Tetra- und Hexaoxydiphenyl beim Schmelzen von Hydrochinon mit Kalihydrat (B. **18**, R. 24). Am besten stellt man es aus seinem Triacetat, F. 97°, dar, welches leicht aus Benzochinon durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und conc. Schwefelsäure erhalten wird (A. **311**, 341; C. 1899 I, 1094):

$$C_6H_4O_2 + 2(CH_3CO)_2O = C_6H_3(OCOCH_3)_3 + CH_3COOH.$$

Durch Natriumamalgam wird das Oxyhydrochinon zu Dihydroresorcin (S. 211) reducirt; durch Eisenchlorid wird es grünbraun gefärbt. Sein Triaethylaether $C_6H_3(O.C_2H_5)_3$, F. 33°, entsteht aus Triaethoxybenzoësäure (aus Aesculetin) und durch Aethylirung von Oxyhydrochinon (B. **20**, 1133; C. 1901 II, 768); der Trimethylaether $C_6H_3(OCH_3)_3$, aus *Methoxychinon* (S. 225), kocht bei 247°.

Nitro- und Halogenoxyhydrochinone s. B. **34**, 2837.

Hydrochinonmonomerkaptan $C_6H_3(OH)_2SH$, F. 120°, entsteht durch Spaltung der *Hydrochinonthiosulfosäure* $C_6H_3(OH)_2S.SO_3H$, und analoger schwefelhaltiger Hydrochinonabkömmlinge, die man durch Einwirkung von Natriumthiosulfat und anderer Thiosäuren auf Benzochinon erhält. Durch Jod wird es zu **Hydrochinondisulfid** $[C_6H_3(OH)_2]_2S_2$, F. 183°, oxydirt (C. 1906 II, 1467).

Vierwertige Phenole. Die drei isomeren Tetraoxybenzole sind bekannt.

1. **Apionol**, v-*Tetraoxybenzol [Phentetrol]* $C_6H_2[1,2,3,4](OH)_4$, Nadeln, F. 161°, durch Kochen von Amidopyrogallolchlorhydrat mit Wasser (S. 217). Die alkalische Lösung des Tetraoxybenzols absorbirt keinen Sauerstoff (B. **37**, 119). **Tetraacetat**, F. 136°. **Dimethylapionol** F. 106°, Kp. 298°, wurde aus der *Apiolsäure* durch Kalihydrat erhalten. **Tetramethylapionol** $C_6H_2(OCH_3)_4$, F. 81°. 1,2-**Methylen**-3,4-**dimethylapionol**, *Apion* $C_6H_2(O_2{:}CH_2)(OCH_3)_2$, F. 69°, aus *Apiolsäure* oder *Apioncarbonsäure* durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (B. **24**, 2608; **29**, 1806).

1-n-**Propyl**-2,3,4,5-**tetraoxybenzol** entsteht als Methylendimethylaether, *Dihydroapiol*, F. 25°, Kp. 292°, durch Reduction von *Isapiol*.

2. as-**Tetraoxybenzol** $C_6H_2[1,2,3,5](OH)_4$, ist bisher nicht in reinem Zustande in genügender Menge erhalten worden (vgl. B. **26**, 2029; M. **20**, 927); sein Monomethylaether $(CH_3O)[1]C_6H_2[2,3,5](OH)_3$, ist das **Iretol**, das aus *Irigenin* (aus Veilchenwurzel) durch Spaltung mit Kali, sowie synthetisch aus Pikrinsäuremethylaether (S. 195) durch Reduction und hydrolytische Ersetzung der Amido- durch Hydroxylgruppen erhalten wird. Der 1,3-Dimethylaether, F. 158°, entsteht aus 1,3-Dimethoxy-2,5-chinon (S. 226). Trimethylaether, F. 146°, aus 5-Amidopyrogalloltrimethylaether (S. 217) mit verd. SO_4H_2 (A. **340**, 225). Tetramethylaether, F. 47°, Kp. 271°, s. B. **28**, 2291. **Tetraoxy-m-xylol** $C_6[1,3](CH_3)_2(OH)_4$, F. 189°, entsteht aus Dioxy-m-xylochinon (S. 227) durch Reduction (M. **21**, 1).

3. s-**Tetraoxybenzol** $C_6H_2[1,2,4,5](OH)_4$, F. 215—220°, entsteht aus 1,4-*Dioxy*-2,5-*chinon* (S. 226) durch Reduction mit Zinnchlorür. 1,4-**Di**-

methylaether, F. 170°; **Tetramethylaether**, F. 102° (C. 1907 II, 808). Tetraacetylester, F. 217° (B. **21**, 2374).

Dichlortetraoxybenzol, *Hydrochloranilsäure* $C_6Cl_2(OH)_4$, aus Chloranilsäure (S. 226) mit warmer, wässeriger schwefliger Säure (A. **146**, 32). **Amido-s-tetraoxybenzol** aus Nitrodioxychinon mit Zinnchlorür, ebenso **Nitroamido-s-tetraoxybenzol** und **Diamido-s-tetraoxybenzol** (B. **18**, 502) aus Nitranilsäure (S. 226). Die Diamidoverbindung liefert beim Kochen mit Kali: Ammoniak und *Krokonsäure* (S. 228); durch Oxydation geht sie in *Diamidodioxychinon* (S. 226) über.

Hydroeuthiochronsaure Alkalisalze s. Euthiochronsäure S. 226.

Fünfwertige Phenole: Pentaoxybenzol $C_6(OH)_5H$, farblose Krystalle, aus Diamidopyrogallol beim Kochen mit Wasser (B. **37**, 122). **Pentaacetat**, F. 165°. Sein Diaethylaether $C_6H[2,4,6](OH)_3[1,3](OC_2H_5)_2$, entsteht aus Triaminoresorcindiaethylaether (S. 212) durch Kochen mit Wasser (C. 1903 II, 829).

Sechswertige Phenole. Bei den Benzolringbildungen (S. 43) wurde die merkwürdige Bildung des Hexaoxybenzolkaliums oder Kohlenoxydkaliums (1834 von Liebig entdeckt, A. **11**, 182) beim Leiten von Kohlenoxyd über erhitztes Kalium angeführt, dessen Constitution durch Nietzki und Benckiser 1885 aufgeklärt wurde. Durch Einwirkung von Salzsäure auf die frisch bereitete Reactionsmasse aus Kohlenoxyd und Kalium entsteht

Hexaoxybenzol $C_6(OH)_6$, das sich auch aus Trichinoyl (S. 227) durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure bildet und in feinen grauweissen Nadeln abscheidet. Die Nadeln färben sich an der Luft rothviolett, sind nicht schmelzbar und zersetzen sich erst gegen 200°. Durch conc. Salpetersäure wird es zu Trichinoyl oxydirt. Beim Erhitzen mit Essigsäure und Natriumacetat entsteht die Hexaacetylverbindung $C_6(O.C_2H_3O)_6$, eine bei 203° schmelzende Krystallmasse (B. **18**, 506).

8. Chinone.

Als Chinone bezeichnet man alle Verbindungen, bei denen zwei am Benzolkern stehende aromatische Wasserstoffatome durch zwei Sauerstoffatome ersetzt sind. Der Ersatz findet entweder in o- oder in p-Stellung statt. Man unterscheidet Orthochinone und Parachinone, von denen die Parachinone für die einkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe besonders kennzeichnend sind. Metachinone sind bis jetzt nicht bekannt geworden.

Constitution. Die Constitution der Chinone der einkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe ist noch nicht völlig sicher festgestellt. Man betrachtet dieselben entweder als Benzolderivate und nimmt alsdann die Sauerstoffatome untereinander gebunden an, oder als o- resp p-Dihydrobenzolderivate mit zwei Ketongruppen.

Die erste Anschauung vergleicht die Chinone, die in der That kräftige Oxydationsmittel sind, mit den Superoxyden (Graebe, 1867, Z. f. Ch. N. F. **3**, 39). Bei der Reduction gehen die Chinone nicht in Diglycole der Dihydrobenzole, sondern in Dioxybenzole, wahre Benzolderivate über. Die p-Chinone liefern die sog. Hydrochinone, die o-Chinone die Brenzcatechine. Auch durch Einwirkung von PCl_5 wird jedes Sauerstoffatom durch ein Chloratom ersetzt. Der Hyperoxydformel der Chinone steht die Diketonformel gegenüber (Fittig, A. **180**, 23), für welche die Bildung eines Mon-

oxims und eines Dioxims als Grund angeführt wird, sowie die Addition von 2Br und 4Br an Parachinon (J. pr. Ch. [2] **42**, 61; B. **23**, 3141). Als Chinonmonoxim fassen die meisten Chemiker das Nitrosophenol (S. 196) auf. Die verschiedenen Formeln für das o- und p-Chinon sind folgende:

```
    C              C——O     CH              CO        CH
   /|\            / \  |   /  \            /  \      /  \
HC O CH         HC   CH| HC    C—O       HC    CH  HC    CO
 ||  |  |   oder ||   | |  ||   |  |       ||    ||  |     |
HC O CH         HC   CH| HC    C—O       HC    CH  HC    CO
   \|/            \ //  |   \  /            \  /      \  /
    C              C——O     CH              CO        CH
```

Hyperoxydformel für p- u. o-Chinon   Diketonformel für p- u. o-Chinon

Zur Zeit wird fast allgemein für die Chinone die Diketonformel bevorzugt.

Orthochinone. Die Orthochinone besitzen eine weit geringere Beständigkeit, wie die Parachinone. Die Darstellung des einfachsten o-Chinons ist erst in neuester Zeit gelungen (Willstätter, 1904). Chlor- und Bromsubstitutionsproducte des o-Chinons sind dagegen schon seit längerer Zeit bekannt (Zincke).

o-**Benzochinon** $C_6H_4[1,2]O_2$, entsteht durch gelinde Oxydation von Brenzcatechin (S. 208) mit Silberoxyd in aetherischer Lösung (B. **37**, 4744). Es existirt in zwei isomeren Formen (B. **41**, 2580). Frisch dargestellt bildet es farblose Prismen, die sich in kurzer Zeit in die beständigere Modification, hellrote Tafeln, Zers.-P. 60—70°, umlagern. Chemisch verhalten sich beide Formen vollkommen gleich. Sie wirken stark oxydirend und machen aus angesäuerter Jodkaliumlösung Jod frei; bei der Reduction mit schwefliger Säure liefern sie Brenzcatechin. Die beiden Isomeren entsprechen vielleicht der oben wiedergegebenen Hyperoxyd- und Diketonformel. Das o-Benzochinon ist im Gegensatz zum p-Chinon (S. 222) geruchlos und nicht flüchtig; es ähnelt in dieser Beziehung mehr den o-Chinonen der Kohlenwasserstoffe mit condensirten Ringsystemen, vgl. β-Naphtochinon und Phenanthrenchinon.

1,2-**Dimethyl-4,5-benzochinon** $(CH_3)_2[1,2]C_6H_2[4,5]O_2$, lange rothe Nadeln, F. 102°, durch Oxydation von 5-Oxy-4-Amido-1,2-dimethylbenzol mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure. **Tetrachlor-o-benzochinon** $C_6Cl_4[1,2]O_2$, F. 131°, und **Tetrabrom-o-benzochinon** $C_6Br_4[1,2]O_2$, F. 150°, entstehen durch Einwirkung von Chlor oder Brom auf Brenzcatechin (S. 208), gelöst in Eisessig (Zincke, B. **20**, 1776). Das Tetrachlorbenzochinon setzt sich mit Anilin zu **Dianilinodichlor-o-benzochinon** $C_6Cl_2(NHC_6H_5)_2O_2$, F. 195°, um, das durch weitere Einwirkung von Anilin in **Dianilinomonochlorchinonanil** $C_6HCl(NHC_6H_5)_2(:O)(:NC_6H_5)$, F. 180°, übergeht. Dasselbe ist wahrscheinlich ein Derivat des p-Chinons, da es durch Reduction mit schwefliger Säure in **Dianilino-p-chinonanil** (S. 233) übergeführt wird (B. **38**, 4103). Tetrabrom-o-benzochinon liefert mit Anilin analoge Verbindungen (B. **35**, 3851). Die halogensubstituirten o-Benzochinone zeigen eine grosse Tendenz mit den verschiedenartigsten Körperklassen additionelle Verbindungen zu bilden. So geht das Tetrabrom-o-benzochinon mit Methylalkohol eine sehr beständige Verbindung $(C_6Br_4O_2)_2CH_3OH$, F. 261°, ein, die sich acetyliren lässt (B. **36**, 454).

Homologe gechlorte Orthochinone bilden sich durch Einwirkung von Chlor auf die entsprechenden Orthodiaminchlorhydrate. Die zunächst entstehenden o-Diketochloride lassen sich zu gechlorten o-Dioxybenzolen reduciren, die dann durch Oxydation die gechlorten o-Chinone geben (B. **27**, 560).

In Form ihrer Dioxime (S. 228) sind das Ortho-Benzochinon und mehrere seiner Homologen durch Reduction der entsprechenden o-Dinitroso-

benzole (S. 78) erhalten worden. Als Monoxim des o-Benzochinons ist das o-Nitrosophenol (S. 196) zu betrachten.

Parachinone. Chinon, *Benzochinon* $C_6H_4O_2$, F. 116°, ist zuerst 1838 von Woskresensky durch Oxydation von *Chinasäure* (s. d.), einer Hexahydrotetraoxybenzoësäure, mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure erhalten worden. Woskresensky nannte den Körper *Chinoyl*, den Namen Chinon schlug Berzelius vor (Berz. Jahresb. **19**, 407).

Das Chinon entsteht aus Benzol durch electrolytische Oxydation (C. 1901 I, 348), oder durch Oxydation mit Silbersuperoxyd (B. **38**, 3964); am leichtesten wird es aus Hydrochinon oder p-Dioxybenzol (S. 214) mit Eisenchlorid und aus vielen p-Diderivaten des Benzols durch Oxydation, meist mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure erhalten, so aus p-Phenylendiamin, Sulfanilsäure, p-Amidoazobenzol, p-Amidophenol, p-Phenolsulfosäure, p-Diamidodiphenyl oder Benzidin. Man stellt es durch Oxydation von Anilin mit Natriumdichromat und Schwefelsäure dar nach Nietzki's Vorschrift (B. **20**, 2283), wobei als Zwischenproduct ein schwarzer Farbstoff, das Anilinschwarz (S. 86) auftritt (B. **42**, 2147). Auch durch Oxydation von *Chinit* (s. d.) entsteht Chinon.

Das Chinon krystallisirt in goldgelben Prismen. Es riecht eigenthümlich durchdringend stechend und sublimirt leicht. Es greift die Haut an und wirkt giftig (C. 1902 II, 385). Mit Wasserdampf ist es flüchtig und in warmem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Durch Sonnenlicht wird es verändert, mit Acetaldehyd und mit Benzaldehyd vereinigt es sich im Sonnenlicht zu *Dioxyacetophenon* bez. *Dioxybenzophenon* (s. d.) (B. **31**, 1214). Aus angesäuerter Jodkaliumlösung scheidet das Chinon Jod aus, ein Verhalten, das zur titrimetrischen Bestimmung von Chinonlösungen Anwendung finden kann (C. 1899 II, 906; B. **43**, 1171). Schweflige Säure oder Zink und Salzsäure reduciren es zunächst zu Chinhydron, einem Additionsproduct von Chinon und Hydrochinon, das mit nascirendem Wasserstoff Hydrochinon giebt. Auch durch Wasserstoff bei Gegenwart von fein verteiltem Nickel bei 180 bis 190° wird das Chinon zu Hydrochinon reducirt, während bei Einhaltung niedriger Reactionstemperatur unter weiterer Aufnahme von 6 Wasserstoffatomen 1,4-Cyclohexandiol (s. d.) gebildet wird (C. 1908 I, 1458).

Durch conc. Salpetersäure wird das p-Chinon in der Kälte gelöst, in der Wärme unter Bildung von Oxalsäure und Blausäure zersetzt. Durch Silbersuperoxyd wird es in Maleïnsäure und CO_2 gespalten (S. 46; B. **39**, 3715). Mit Brom vereinigt sich Chinon zu Chinondi- und Chinontetrabromid, F. 86° und F. 170—175°. Die dem Chinontetrabromid entsprechende Wasserstoffverbindung, das p-*Diketohexamethylen* (s. d.) ist von *Succinylbernsteinsäureester* ausgehend erhalten worden. Mit Essigsäureanhydrid und conc. Schwefelsäure vereinigt es sich zum Triacetat des Oxyhydrochinons (S. 219).

Phosphorpentachlorid verwandelt das Chinon in p-Dichlorbenzol (S. 63), Hydroxylaminchlorhydrat in *Chinonmonoxim* oder *Nitrosophenol* (S. 196) und *Chinondioxim* (S. 228). Durch Phenylhydrazin wird es zu Hydrochinon reducirt, ebenso wirken α-Alkylphenylhydrazine reducirend, indem sie in Tetrazone (S. 167) übergehen, dagegen liefern Nitro- und α-Acidylphenylhydra-

zine **Monohydrazone** von Chinonen (S. 230). Die Kernwasserstoffatome des Chinons sind relativ leicht ersetzbar. Die Substitution erfolgt theils mit, theils ohne Reduction zum Hydrochinon. Mit Blausäure entsteht: *Dicyanhydrochinon* $C_6H_2[1,4](OH)_2[2,3](CN)_2$; mit Benzolsulfinsäure vereinigt sich das Chinon zu *Dioxydiphenylsulfon* $C_6H_5SO_2C_6H_3(OH)_2$ (allgemeine Reaction chinoïder Substanzen s. S. 178). Thiosäuren der allgemeinen Formel RSH, worin R ein Säureradical bedeutet, wie Thioschwefelsäure, Monothiocarbonsäuren, Xanthogensäure, Rhodanwasserstoffsäure etc. verbinden sich mit Chinon zu schwefelhaltigen Abkömmlingen des Oxyhydrochinons wie: $C_6H_3(OH)_2S.SO_3H$, $C_6H_3(OH)_2S.COC_6H_5$, $C_6H_3(OH)_2S.CS.OC_2H_5$ etc. (C. 1906 II, 1466). Mit Benzhydrolen (s. d.) entstehen unter Wasseraustritt Verbindungen wie $C_6H_2O_2[CH(C_6H_5)_2]_2$, welche der Gruppe der mehrkernigen aromatischen Substanzen angehören (B. **32**, 2146). Mit Anilin giebt das Chinon *Dianilidochinondianil*. Mit Salzen des Pyridins und des Chinolins giebt das Chinon Additionsproducte (C. 1903 I, 1408). Mit einigen Metallhalogeniden vereinigt es sich zu dunkelroth gefärbten Additionsproducten (B. **41**, 2568). Mit Halogenwasserstoff bildet sich Mono- und Dihalogenhydrochinon (A. **336**, 108). Beim Kochen mit prim. Alkoholen unter Zusatz von Chlorzink bildet das Chinon: *Dialkoxychinone* (B. **34**, 3993).

Ueber Condensation von Chinonen mit Acetessigester zu **Cumaronderivaten** vgl. letztere. Ueber Addition von Diazomethan an Chinon s. B. **32**, 2292.

Phenoladditionsproducte des Chinons (A. **215**, 134). Von den Additionsproducten des Chinons sind diejenigen mit ein- und zweiwerthigen Phenolen am wichtigsten. Im allgemeinen vereinigt sich das Chinon mit zwei Mol. eines einwerthigen und einem Mol. eines zweiwerthigen Phenols. Doch sind auch Ausnahmen von dieser Regel bekannt (B. **42**, 1149). Diese Phenoladditionsproducte des Chinons sind ausgezeichnet durch ihre intensive Färbung, sowie durch die Leichtigkeit, mit der sie in Lösungen in ihre Componenten zerfallen.

Phenochinon $C_6H_4O_2.2C_6H_5OH$, F. 71°, bildet sich durch Addition von Chinon und Phenol. Es ist leicht flüchtig, krystallisirt in rothen Nadeln und wird durch Kalilauge blau, durch Barytwasser grün gefärbt. Additionsproducte mit homologen Phenolen s. C. 1898 I, 887. Erhitzt man die Phenole mit dem Chinon mit oder ohne Zusatz von Schwefelsäure, so bilden sich ohne Wasserabspaltung **farblose** Verbindungen, die von den Phenochinonen verschieden und wahrscheinlich als hydroxylirte Diphenylaether zu betrachten sind, z. B. $OHC_6H_4OC_6H_3(OH)_2$ aus Resorcin und Chinon (B. **30**, 2563; C. 1898 II, 156).

Thiophenochinon $C_6H_4O_2.2C_6H_5SH$, bildet sich in analoger Weise aus Chinon und Thiophenol. Es bildet dunkelbronzefarbene Krystalle, die sich mit Natronlauge blau färben. Durch vorsichtige Oxydation geht es in 3,6-**Diphenylthiochinon** $(C_6H_5S)_2[3,6]C_6H_2[1,4]O_2$, F. 257°, über, das sich leicht zum 3,6-Diphenylhydrochinon reduciren lässt. Bei der Acetylirung des Thiophenochinons entsteht unter Spaltung des Molecüls Hydrochinondiacetat (A. **336**, 85). Dem Thiophenochinon ähnliche Verbindungen entstehen auch aus Chinon mit aliphatischen Mercaptanen.

Chinhydron $C_6H_4O_2.C_6H_4(OH)_2$ wird durch directe Vereinigung von Chinon mit Hydrochinon gebildet. Es entsteht als Zwischenproduct bei der Reduction von Chinon und bei der Oxydation von Hydrochinon, z. B. durch Eisenchlorid oder durch Electrolyse (B. **29**, R. 1122), und wird durch fortgesetzte Oxydation in Chinon, durch Reduction in Hydrochinon verwandelt. Es bildet grüne, metallglänzende Krystalle, riecht chinonartig, schmilzt leicht

und löst sich in organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Alkohol etc. unter weitgehender Dissociation in Chinon und Hydrochinon (C. 1905 I, 869) mit gelber Farbe. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es in Chinon und Hydrochinon.

Für die Constitution dieser Verbindungen sind folgende Formeln vorgeschlagen worden (B. **28**, 1615; **29**, R. 903; A. **336**, 90), wonach dieselben entweder als hemiacetalartige Verbindungen oder als Derivate des Dioxy-p-diketohexamethylens erscheinen:

```
                  HO—C—OC6H5                        CO
                    /   \                   C6H5O  /  \
                  HC     CH                      H>C    CH2
Phenochinon       ||     ||       oder           |      |  /H
                  HC     CH                   H2C      C<
                    \   /                          \  /   OC6H5
               C6H5O—C—OH                           CO

                 [1]O—C—OH                    [1]O—CH
                    /   \                         /   \
                  HC     CH                   H2C      CO
Chinhydron C6H4<  ||     ||       oder  C6H4<  |       |
                  HC     CH                    OC      CH2
                    \   /                         \   /
                 [4]O—C—OH                    [4]O—CH
```

Beide Formulirungen erklären jedoch nicht die intensive Färbung und die leichte Dissociirbarkeit dieser Chinonadditionsproducte. Man ist daher neuerdings geneigt, die Phenochinone und Chinhydrone als lockere Molecularverbindungen zu betrachten, deren Struktur nicht numerisch durch Aenderungen der Valenzen zum Ausdruck gebracht werden kann (B. **41**, 1463; J. pr. Ch. [2] **79**, 418). Ueber eine Auffassung der Chinhydrone als Oxoniumverbindungen s. B. **43**, 3603.

Homologe p-Chinone. Die homologen p-Chinone entstehen 1. durch Oxydation der entsprechenden p-Dioxybenzole oder Hydrochinone mit Eisenchlorid, der entsprechenden p-Diamine, p-Amidophenole, wie Amidothymol und mancher anderen zur Parareihe gehörigen Disubstitutionsproducte mit Eisenchlorid, Chromsäure und Mangansuperoxyd und Schwefelsäure. 2. Aber auch Monosubstitutionsproducte der Alkylbenzole liefern besonders bei der Oxydation mit Chromsäure p-Chinone, vor allem Amido- und Oxyalkylbenzole oder Alkylphenole, so entsteht aus o-Toluidin: **Toluchinon,** aus Thymol und Carvacrol: **Thymochinon.** Manchmal wird sogar zu Gunsten der p-Chinonbildung eine Alkylgruppe verdrängt und durch Sauerstoff ersetzt, z. B. bei der Oxydation von Amidomesitylen (B. **18**, 1150) zu m-Xylochinon und von Pseudocumidin zu p-Xylochinon (vgl. *Chinole*). 3. p-Xylochinon und Durochinon wurden synthetisch durch Einwirkung von Alkalilauge auf die aliphatischen α-Diketone: *Diacetyl* und *Acetylpropionyl* (S. 43) gewonnen, wobei zunächst sog. *Chinogene* und dann die p-Chinone gebildet werden:

$CH_3.CO.CO.CH_3$ $CH_3.CO.CO.CH_3$	→	$CH_3.C(OH).CO.CH_3$ $\dot{C}H_2{-}CO.CO.CH_3$	⟶	$CH_3.C{-}CO.CH$ $\ddot{C}H.CO.\ddot{C}.CH_3$
Diacetyl		Dimethylchinogen		p-Xylochinon.

p-**Xylochinon** oder *Phloron* findet sich auch im Buchenholztheer.

Eigenschaften. Die homologen p-Chinone sind ihrem Urbilde, dem Benzochinon, sehr ähnlich. Sie sind ebenfalls gelb gefärbt, riechen ähnlich wie Chinon, sublimiren leicht und verhalten sich chemisch wie p-Benzochinon. Sie bilden Chinhydrone (S. 223), lassen sich durch schweflige Säure leicht

zu p-Hydrochinonen (S. 215) reduciren, bilden mit Hydroxylamin Nitrosophenole (S. 196) und Chinondioxime (S. 228) u. s. w.

Toluchinon	$CH_3[1]C_6H_3[2,5]O_2$	F. 67°.
o-**Xylochinon**	$(CH_3)_2[1,2]C_6H_2[3,6]O_2$	» 55°.
m-**Xylochinon**	$(CH_3)_2[1,3]C_6H_2[2,5]O_2$	» 102°.
p-**Xylochinon**	$(CH_3)_2[1,4]C_6H_2[2,5]O_2$	» 123°.
o-**Aethylbenzochinon**	$(C_2H_5)[2]C_6H_3[1,4]O_2$	» 38° (B. **28**, R. 741).
Pseudocumochinon	$(CH_3)_3[1,2,4]C_6H[3,6]O_2$	» 11° (B. **27**, 1430).
Durochinon	$(CH_3)_4[1,2,4,5]C_6[3,6]O_2$	» 111° (B. **29**, 2171; **42**, 4161).
Thymochinon	$(CH_3)(C_3H_7)[1,4]C_6H_2[2,5]O_2$	» 45°, Kp. 232°.

Lässt man eine aetherische Lösung von Thymochinon im Sonnenlicht stehen, so scheidet sich **Polythymochinon**, F. 200°, aus (B. **18**, 3195). Ueber Didurochinon s. B. **29**, 2176.

Halogensubstituirte Chinone entstehen durch Substitution der Chinone und durch Oxydation halogensubstituirter Hydrochinone (S. 215).

Ein Gemenge von **Tri- und Tetrachlorchinon:** *Chloranil* genannt, goldglänzende Blättchen, entsteht aus vielen Benzolabkömmlingen, wie Anilin, Phenol, Isatin (s. d.) bei der Einwirkung von Chlor, oder Kaliumchlorat und Salzsäure (B. **29**, R. 236). Das Chloranil wurde als Oxydationsmittel zur Darstellung von Farbstoffen verwendet. Man trennt Tri- und Tetrachlorchinon von einander unter Benutzung der Unlöslichkeit des Tetrachlorhydrochinons in Wasser. Aus den Chlorhydrochinonen gewinnt man durch Oxydation mit Salpetersäure die Chlorchinone (A. **146**, 9; **210**, 145; **284**, 14):

Monochlorchinon	F. 57°;	**Monobromchinon**	F. 55°.
[2,5]-**Dichlorchinon**	» 159°;	[2.5]-**Dibromchinon**	» 188°.
[2,6]-**Dichlorchinon**	» 120°;	[2,6]-**Dibromchinon**	» 122°.
Trichlorchinon	» 166°;	**Tribromchinon**	» 147°.
Tetrachlorchinon	subl.	**Tetrabromchinon**	subl.

Dibromdijodchinon F. 225° (B. **38**, 555).

Tetrachlorchinon geht mit PCl_5 in phosphorhaltige Producte $C_6Cl_5.OPOCl_2$(?) und dann in Hexachlorbenzol (S. 63) über (B. **24**, 927). Es addirt 2 Chloratome und liefert *Hexachlor*-p-*diketo*-R-*hexen* (S. 48), das sich mit Natronlauge in Dichlormaleïnsäure und Trichloraethylen spaltet. Mit Kalilauge liefern Trichlorchinon und Tetrachlorchinon: chloranilsaures Kalium (S. 226), Tribrom- und Tetrabromchinon: bromanilsaures Kalium.

Nitrochinone vgl. B. **32**, 1005.

Amidochinone. **Amidochinon** wird in Form seiner Acetverbindung $C_6H_3O_2(NHCOCH_3)$, F. 142°, durch Oxydation von 1,3,4-Diacetamidophenol erhalten, während das 1,4,5-Diacetamidophenol: 2,5-**Diamidochinon** $C_6H_2O_2[2,5](NH_2)_2$ liefert (B. **30**, 2096; **31**, 2399). Aus der Chloranilsäure (s. d.) wurde das **Chloranilamid**, *Dichlordiamidochinon* $C_6Cl_2(NH_2)_2O_2$ erhalten. Bei der Einwirkung von Anilin auf eine heisse alkoholische Lösung von Chinon bildet sich neben Hydrochinon: **Dianilidochinon**, *Dianilidochinonanil* und *-dianil* (S. 233) sowie 2,5-*Dioxy*-1,4-*chinon* (s. u.).

Chinonmonosulfosäure $C_6H_3O_2(SO_3H)$, gelbliche Prismen, entsteht durch Oxydation der Hydrochinonsulfosäure, sowie der beiden p-Amidophenolsulfosäuren mit PbO_2 in schwefelsaurer Lösung. **Ammoniumsalz**, goldglänzende Tafeln, Zersetzungsp. 190—195° (J. pr. Ch. [2] **69**, 334).

Oxychinone und Polychinoyle.

Benzoloxychinone. **Methoxychinon** $CH_3O[2]C_6H_3{:}O_2$, F. 140°, entsteht aus o-Amidoanisol durch Oxydation mit Chromsäure. **Chloranilaminsäure,**

Dichloramidooxychinon $C_6Cl_2(NH_2)(OH)O_2$, aus Chloranil. 2,6-**Dimethoxychinon** $(CH_3O)_2[2,6]C_6H_2O_2$, F. 249°, aus Pyrogallol- und Phloroglucintrimethylaether (S. 218) durch Oxydation (B. **26**, 784). 2,5-**Dioxychinon** $(HO)_2[2,5]C_6H_2O_2$, gelbe Nadeln, die bei 210—215° unter theilweiser Zersetzung sublimiren, hat den Character einer zweibasischen Säure; es entsteht aus Dioxychinoncarbonsäure (s. d.) durch Erhitzen mit Salzsäure, aus Diamidoresorcin durch Oxydation (B. **21**, 2374; **22**, 1285) und aus Dianilidochinon mit verd. Schwefelsäure (B. **23**, 904; **31**, 2402), sowie aus seinen Aethern durch Verseifung. 2,5-Dimethoxy-, Diaethoxy-, Dipropoxychinon, F. 166°, 183°, 187°, entstehen aus Chinon durch Kochen mit den Alkoholen und Chlorzink neben Hydrochinon (B. **34**, 3993). Durch Behandlung mit Zinnchlorür geht das 2,5-Dioxychinon in sym. Tetraoxybenzol (S. 219), mit Anilin in Dianilidochinon (s. o.) über.

Substitutionsproducte des 2,5-Dioxychinons sind von Tetrachlor- und Tetrabromchinon ausgehend erhalten worden, in denen zwei Halogenatome sich mit grosser Leichtigkeit austauschen: **Chloranilsäure** $C_6Cl_2(OH)_2O_2$, röthliche, glänzende Schuppen, wird durch Säuren aus dem **chloranilsauren Kalium** $C_6Cl_2(OK)_2O_2 + H_2O$ abgeschieden, das in dunkelrothen, in Wasser schwer löslichen Nadeln krystallisirt. Das chloranilsaure Kalium entsteht sowohl aus Tri- als aus Tetrachlorchinon beim Behandeln mit Kalilauge. Durch Einwirkung von unterchloriger Säure oder Chlor auf Chloranilsäure entstehen *Tri-* oder *Tetrachlortetraketohexamethylen*, die leicht unter Zwischenbildung unbeständiger Oxysäuren in *Trichlor-* und *Tetrachlortriketopentamethylen* übergehen (S. 18) (B. **25**, 827, 842).

Bromanilsäure $C_6Br_2(OH)_2O_2$, entspricht der Chloranilsäure und liefert mit Brom ähnliche Umwandlungsproducte wie die Chloranilsäure (s. o.) mit Chlor.

Nitranilsäure $C_6(NO_2)_2(OH)_2O_2$, goldgelbe Nadeln, schmilzt im Krystallwasser, wird bei 100° wasserfrei und verpufft ohne zu schmelzen bei 170°. Sie wird aus Hydrochinon und Chinon durch salpetrige Säure gewonnen; leitet man Salpetrigsäuregas in eine aetherische Chinonlösung unter Kühlung, so entsteht Nitranilsäurechinon $C_6N_2O_8H_2.C_6H_4O_2$, eine chinhydronartige Verbindung, die durch verd. Kalilauge in Chinon und Nitranilsäure zerlegt wird (B. **33**, 3246). Nitranilsäure entsteht ferner aus Chloranil mit Natriumnitrit, aus Terephtalsäure und Dioxychinonterephtalsäure durch rauchende Salpetersäure. Durch Reduction geht die Nitranilsäure in Diamidotetraoxybenzol (S. 220) über, das den Uebergang von dem Chloranil zu dem Trichinoyl (S. 227) und dem Hexaoxybenzolkalium ermöglicht (S. 227).

Amidoanilsäure, *Diamidodioxychinon* $C_6(NH_2)_2(OH)_2O_2$, rothblaue Nadeln. aus Diamidotetraoxybenzol durch Oxydation an der Luft oder durch salpetrige Säure (B. **21**, 1850).

Euthiochronsaures Kalium $C_6(SO_3K)_2(OH)_2O_2$, aus Dichlorhydrochinondisulfosäure (S. 216).

Nitrodioxychinonsulfosäure $C_6NO_2(OH)_2O_2(SO_3H)$, das Trikaliumsalz, gelbe Nadeln, entsteht durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf dichlorhydrochinondisulfosaures Kalium (B. **38**, 453).

Tetraoxychinon, früher *Dihydrocarboxylsäure* genannt, $C_6(OH)_4O_2$, schwarze Nadeln mit grünem Metallschimmer, entsteht aus Hexaoxybenzol durch Oxydation der wässerigen Lösung an der Luft (B. **18**, 507, 1837) und aus Diamidodioxychinon (s. o.) beim Kochen mit Salzsäure, sowie aus Inosit (s. d.) mit conc. Salpetersäure. Es ist eine zweibasische Säure.

Tetrathioaethylchinon $C_6O_2(SC_2H_5)_4$, farblose Prismen, F. 59°, aus Chloranil und Natriummerkaptan (C. 1905 II, 1427).

Homologe Oxychinone wurden aus halogensubstituirten homologen Chinonen mit Alkalilauge und aus Amido- oder Anilidochinonen durch Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure oder Schwefelsäure dargestellt. **Dianilidotoluchinon**, F. 232°, giebt **Anilidooxytoluchinon**, Zersetzungsp. 250°, und **Dioxytoluchinon** $CH_3C_6H(OH)_2O_2$, F. 177° (B. **16**, 1559). **Dioxy-m-xylochinon** $C_6(CH_3)_2O_2(OH)_2$, rothe Blättchen, F. 167°, aus Amidodimethylphloroglucin (M. **21**, 1).

Oxythymochinon $(C_3H_7)(CH_3)C_6H(OH):O_2$, F. 166°, aus Brom- oder Methylamidothymochinon. **Dioxythymochinon**, F. 213° (B. **14**, 95).

p-**Dialkylirte Dioxychinone** wie p_2-Dimethyldioxybenzochinon $C_6(CH_3)_2[3,6](OH)_2[2,5]O_2[1,4]$, entstehen als Nebenproducte bei der Darstellung homologer Oxalessigester durch Condensation von Oxalester mit Fettsäureestern mittels Natrium in aetherischer Lösung. Sie bilden gelbrote bis rote Verbindungen, die sich in Alkalien mit violetter Farbe lösen. Durch Reduction liefern sie homologe Tetraoxybenzole. Beim Kochen mit überschüssiger Natronlauge werden sie unter Bildung homologer Bernsteinsäuren gespalten. p_2-**Dimethyl-**, **Diaethyl-** und **Diisopropyldioxybenzochinon** schmelzen bei 245°, 218° und 154° (A. **361**, 363).

Wahrscheinlich gehört auch die in der Wurzel von *Trixis pipitzahuac* vorkommende **Pipitzahoïnsäure** $C_{15}H_{19}(OH):O_2$, F. 103°, zu den homologen einkernigen Oxychinonen. Sie erinnert in ihrem Verhalten an das Oxythymochinon. **Oxypipitzahoïnsäure** $C_9H_{18}:C_6(OH)_2:O_2$(?), F. 138° (A. **237**, 90).

Polychinoylverbindungen. Wie bei dem Benzochinon (S. 222) erwähnt wurde, hatte Woskresensky diesen Körper ursprünglich *Chinoyl* genannt. In etwas anderem Sinne führten Nietzki und Benckiser diesen Namen ein, nämlich für die Chinongruppe O_2, als sie im *Dioxydichinoylbenzol* und im *Trichinoylbenzol* Körper entdeckten, die mehr als eine Chinongruppe O_2 enthielten. Der Einfachheit wegen kürzten sie diese Namen ab in **Dioxydichinoyl** und **Trichinoyl.**

Dioxydichinoyl, *Rhodizonsäure* $C_6(OH)_2:O_2:O_2$, entsteht durch Reduction von Trichinoyl mit wässeriger schwefliger Säure (B. **18**, 513). Es bildet farblose, in Wasser leicht lösliche und zersetzliche Blättchen. Das **Kaliumsalz** $C_6(OK)_2:O_2:O_2$, aus der Säure mit Potasche darstellbar, bildet sich auch durch Waschen von Kohlenoxydkalium (S. 220) mit Alkohol. Dunkelblaue, in Wasser mit gelber Farbe lösliche Nadeln (B. **18**, 1838). Ueber die Constitution der Rhodizonsäure s. B. **23**, 3140.

Trichinoyl $C_6O_6 + 8H_2O$, ist wahrscheinlich *Hexaketohexamethylen* (B. **20**, 322). Es bildet sich bei der Oxydation von Dioxydichinoyl und Diamidotetraoxybenzol (S. 220) mit Salpetersäure. Weisses mikrokrystallinisches Pulver (B. **18**, 504; A. **350**, 330). Es schmilzt gegen 95° unter Bildung von Wasser und CO_2; ebenso zersetzt es sich beim Erwärmen mit Wasser auf 90°. Durch Reduction mit Zinnchlorür bildet es Hexaoxybenzol (S. 220), welches sich in alkalischer Lösung zu Tetraoxychinon $C_6(O_2)(OH)_4$ oxydirt (S. 226).

Die genetischen Beziehungen des Kohlenoxydkaliums zu dem Phenol wurden von Nietzki und Benckiser 1885 entdeckt. Vgl. das folgende Schema:

Phenol	↓	C_6H_5OH	↓	$C_6(OK)_6$	**Kohlenoxydkalium**
Tetrachlorchinon	↓	$C_6Cl_2Cl_2O_2$		$C_6(OH)_2(OH)_2(OH)_2$ ↑	**Hexaoxybenzol**
Nitranilsäure	↓	$C_6(NO_2)_2(OH)_2O_2$	↗	$C_6(OH)_2(OH)_2O_2$ ↓	**Tetraoxychinon**
Diamidotetraoxybenzol	↓	$C_6(NH_2)_2(OH)_2(OH)_2$	×	$C_6(OH)_2O_2O_2$	**Rhodizonsäure**
Diamidodioxychinon		$C_6(NH_2)_2(OH)_2O_2$	↘	$C_6O_2O_2O_2$ ↑	**Trichinoyl.**

Anhang. Aus dem Trichinoyl und dem Dioxydichinoyl, sowie einigen hexasubstituirten Benzolderivaten, aus denen sich diese Polychinoylverbindungen leicht bilden, dem Hexaoxybenzol, dem Diamidotetraoxybenzol u. a. entstehen leicht pentacarbocyclische Verbindungen, die daher im Anschluss an die Polychinoyle abgehandelt werden sollen (S. 13 u. f.).

Krokonsäurehydrür $C_5H_4O_5$ bildet sich, wenn man die Rhodizonsäure mit überschüssiger Alkalilauge, oder die Krokonsäure mit Jodwasserstoffsäure behandelt. Sie ist durch ihr **Baryumsalz** $C_5H_2BaO_5 + 2H_2O$ gekennzeichnet. Ihre Entstehung ist wohl auf den Zerfall einer unbeständigen Oxysäure zurückzuführen, die durch Einwirkung von Alkalilauge auf zwei miteinander verbundene CO-Gruppen der Rhodizonsäure entsteht (vgl. Benzilsäureverschiebung):

```
HOC.CO.CO          HOC.CO     CO2H     HOC.CO     H          HOC.CO
 ||     |   (?) → (  ||   >C<      ?) →  |||   >C<    (?) →   ||    >CO (?)
HOC.CO.CO          HOC.CO     OH       HOC.CO     OH         HOC.CO
Rhodizonsäure      unbest. Oxysäure    Krokonsäurehydrür     Krokonsäure.
```

Krokonsäure $C_5O_3(OH)_2 + 3H_2O$, schwefelgelbe Blätter, sie verliert das Krystallwasser bei 100° und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Sie bildet sich durch alkalische Oxydation aus Hexaoxybenzol, Dioxydichinoyl, Diamidotetraoxybenzol u. a. m., wobei als Zwischenkörper Krokonsäurehydrür auftritt, das leicht in Krokonsäure selbst übergeht. Trichinoyl zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO_2 und Krokonsäure: $C_6O_6 + H_2O = C_5H_2O_5 + CO_2$. **Kaliumsalz** $C_5O_5K_2 + 3H_2O$, orangegelbe Nadeln, daher der Name von κρόκος Safran (Gmelin 1825, Pogg. A. **4**, 37).

Leukonsäure *[Pentaketocyclopentan]* $C_5O_5 + 4H_2O$, kleine farblose Nadeln. Sie ist in Wasser leicht, in Alkohol und Aether schwer löslich. Die Leukonsäure wird durch Oxydation der Krokonsäure mit Salpetersäure und Chlor erhalten und wird durch schweflige Säure wieder zu Krokonsäure reducirt, sie steht zur Krokonsäure in demselben Verhältniss wie die Rhodizonsäure zum Trichinoyl. Pentoxim $C_5(:NOH)_5$, Zersetzungspunkt 172°, ist isomer mit Knallsäure, Cyansäure, Cyanursäure und geht durch Reduction in **Pentamidopentol** oder *Pentaamidocyclopentadiën* $C_5H(NH_2)_5$ (vgl. S. 15) über (B. **22**, 916).

Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Chinone.

Die Chinonsauerstoffatome können durch N(OH), NCl, NH, NC_6H_5 und ähnliche Gruppen vertreten werden.

Chinondioxime. Bei den Nitrosophenolen (S. 196) und bei der Erörterung der Fittig'schen Diketonformel für das p-Chinon wurde darauf hingewiesen, dass viele Chemiker in den Nitrosophenolen, die man auch aus den p-Chinonen durch Hydroxylaminchlorhydrat erhält, die Monoxime der p-Chinone sehen. In der That gehen die p-Nitrosophenole durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin in die p-Chinondioxime über. Natürlich kann man die beiden Körperklassen auch gemäss der Hyperoxydformel der p-Chinone constituirt auffassen (S. 221). o-Chinondioxime entstehen durch Reduction von o-Dinitrosobenzolen (S. 78); sie gehen leicht durch Wasserabspaltung in Anhydride, sog. *Furazan*derivate (s. d.) über (A. **307**, 28).

Die p-Chinondioxime geben mit Essigsäureanhydrid Diacetylverbindungen. Durch Oxydation an der Luft in alkalischer Lösung gehen sie in p-*Dinitrosobenzole* (S. 78), durch Salpetersäure in p-*Dinitrobenzole* (S. 72) über (B. **21**, 428).

p-**Chinondioxim** $C_6H_4[1,4](N.OH)_2$, farblose oder gelbe Nadeln, zersetzt sich gegen 240°; **Mono-** und **Dibenzoylchinondioxim** s. C. 1903 I, 1409. **Toluchinondioxim** verpufft bei 220° (B. **21**, 679). p-**Xylochinondioxim**, F. gegen 272° (B. **20**, 978).

o-**Chinondioxim** $C_6H_4[1,2](NOH)_2$, gelbe Nädelchen, löst sich in Alkalien mit blutrother Farbe und geht schon beim Stehen oder Erwärmen in alkalischer Lösung in sein farbloses Anhydrid $C_6H_4N_2O$, F. 55°, über (B. **40**, 4344).

Dinitrosoresorcin liefert mit Hydroxylamin **Dichinoyltrioxim** $C_6H_2O(NOH)_3$ und **Dichinoyltetroxim** $C_6H_2(NOH)_4$; letzteres giebt bei der Oxydation mit Na-hypochlorit: Tetranitrosobenzol (S. 79) (B. **30**, 181; **32**, 505).

Chinonimine sind als Diketone oder als Hyperoxyde aufzufassen, in denen der Sauerstoff durch die Iminogruppe (:NH) oder Alkyliminogruppe (:NR) vertreten ist, entsprechend den Formeln

$$C_6H_4 \begin{matrix} O \\ NH \end{matrix} \text{ oder } C_6H_4 \begin{matrix} O \\ | \\ NH \end{matrix} \quad \text{und} \quad C_6H_4 \begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix} \text{ oder } C_6H_4 \begin{matrix} NH \\ | \\ NH \end{matrix}$$

Chinomonoimin Chinondiimin.

Sie entstehen aus p-Amidophenol (S. 199) oder p-Phenylendiamin (S. 116) durch vorsichtige Oxydation mit Silberoxyd oder Bleisuperoxyd in aetherischer Lösung. Sie sind im Gegensatz zu den Chinonen farblos und ausserordentlich unbeständig. Sie wirken als starke Oxydationsmittel, besitzen chinonartigen Geruch und sind flüchtig. Beim Erwärmen mit Mineralsäuren zerfallen sie in Ammoniak und Chinon. Durch Reduction mit schwefliger Säure oder Zinnchlorür und Salzsäure werden sie in die Ausgangskörper p-Amidophenol und p-Phenylendiamin zurückverwandelt. Bei der grossen Zersetzlichkeit der o-Chinone ist die Isolirung der sicher noch labileren o-Chinonimine bisher nicht gelungen. Das bei der Oxydation des o-Phenylendiamins jedenfalls primär entstehende o-Chinondiimin polymerisirt sich sofort zum o-Azoanilin (S. 145): $2C_6H_4\begin{cases}[1]:NH \\ [2]:NH\end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}[1]N = N[1] \\ [2]NH_2H_2N[2]\end{cases}C_6H_4$ (B. **38**, 2348).

Chinonmonoimin $O[1]C_6H_4[4]NH$, farblose, prismatische Krystalle, die sich in Lösung rasch dunkel färben und sich in trockenem Zustande nach kurzer Zeit zersetzen (B. **37**, 4607).

Chinonmonomethylimin $O[1]C_6H_4[4]NCH_3$, entsteht durch Oxydation von p-Methylamidophenol $OHC_6H_4NHCH_3$ mit Ag_2O oder PbO_2. Es ist noch zersetzlicher wie das nicht methylirte Imin und verpufft sofort nach seiner Isolirung (B. **38**, 2251).

Chinondiimin $NH[1]C_6H_4[4]NH$, F. ca. 124°, entsteht auch durch Reduction von p-Chinondichlorimin (S. 230) mit Salzsäure in aetherischer Lösung. Es bildet farblose, monokline Prismen, die sich an der Luft rasch bräunen (B. **37**, 4606). Mit Natriumbisulfit vereinigt es sich zu einem Gemenge von p-Amidophenolsulfosäure und p-Phenylendiaminsulfosäure.

Chinonmonomethyldiimin $NH[1]C_6H_4[4]NCH_3$, F. 64—67°, und **Chinondimethyldiimin** $CH_3N[1]C_6H_4[4]NCH_3$, F. 93°, entstehen analog wie die einfachen Chinondiimine durch Oxydation von Monomethyl- oder sym. Dimethyl-p-phenylendiamin. Sie bilden fast farblose Krystalle, die sich mit hellgelber Farbe lösen. In Bezug auf ihre Unbeständigkeit ähneln sie dem nicht methylirten Chinondiimin (B. **38**, 2249; **40**, 2672).

as-**Chinondimethyldiimoniumnitrat** $NH:[1]C_6H_4[4]:N(CH_3)_2NO_3, HNO_3$, erhält man in Form sehr unbeständiger, hellgelber Prismen durch Oxydation von as-Dimethyl-p-phenylendiamin mit nitrosen Gasen. Es zersetzt sich

nach kurzer Zeit, beim Erhitzen verpufft es. Mit einem Molecül seiner Hydroverbindung, dem as-Dimethyl-p-phenylendiamin vereinigt es sich zu einem intensiv gefärbten Körper von chinhydronartiger Structur [NO_3NH_2:C_6H_4:$N(CH_3)_2NO_3$ + $NH_2C_6H_4N(CH_3)_2$], grüne Krystalle, die sich in Wasser mit fuchsinroter Farbe lösen. Diese interessanten, nach ihrem Entdecker als Wurster's Rot bezeichneten Verbindungen, bilden sich bei der partiellen Oxydation von Salzen des as-Dimethyl-p-phenylendiamins (B. **12**, 1803, 2071). So entsteht das entsprechende **Bromhydrat**, F. 147° u. Z., grüne Krystalle, durch Einwirkung von 1 Atom Brom auf as-Dimethyl-p-phenylendiamin in Eisessiglösung. Durch Reductionsmittel wird die dunkelrote Lösung entfärbt unter Bildung des Phenylendiamins, ebenso durch Oxydationsmittel, wobei die ganz chinoïde Verbindung gebildet wird (B. **41**, 1458).

Analoge blaugefärbte Verbindungen werden ferner von Tetramethyl-p-phenylendiamin ausgehend erhalten (Wurster's Blau, B. **12**, 1807; **41**, 1473). Auch vom p-Phenylendiamin und Dibrom-p-phenylendiamin sind unbeständige, intensiv gefärbte, grüne und blaue Oxydationsproducte beobachtet worden (C. 1904 I, 1073; B. **38**, 3354).

Amidochinonimin $NH_2[2]C_6H_3[1]O[4]NH$ und dessen Homologe entstehen durch Oxydation von 2,4-Diamidophenolen mit Eisenchlorid. Das Bichromat bildet grünlich schwarze, glänzende Körner, die sich in Wasser mit roter Farbe lösen (B. **39**, 3437). **Diamidochinonimin** $(NH_2)_2C_6H_2(O)(NH)$(?) wird aus Triamidophenol (S. 200) erhalten (A. **215**, 351).

Chinonchlorimine entstehen aus den p-Amidophenol- oder p-Phenylendiaminchlorhydraten durch Oxydation mit wässeriger Chlorkalklösung und gehen durch Reduction wieder in p-Amidophenole oder p-Phenylendiamine über. Die Monochlorimine bilden mit Phenolen und tertiären Anilinen die Indophenolfarbstoffe (S. 231). Mit 1 Mol. Hydrochinon vereinigen sie sich zu dunkelgrün gefärbten chinhydronartigen Verbindungen (B. **43**, 798).

Chinonmonochlorimin $O[1]C_6H_4[4]NCl$, F. 85°, entsteht auch bei der Oxydation von Anilin mit unterchloriger Säure (A. **311**, 78); es bildet goldgelbe Krystalle, riecht chinonartig, löst sich leicht in Alkohol, Aether und heissem Wasser, mit dessen Dämpfen es flüchtig ist. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es in Chinon und Salmiak (J. pr. Ch. [2] **23**, 435).

Chinondichlorimin $C_6H_4[1,4](NCl)_2$, Nadeln, die bei 124° verpuffen (B. **12**, 47).

Trichlorchinonchlorimin, F. 118° (J. pr. Ch. [2] **24**, 429).

Dibromchinonchlorimin, F. 80° (B. **16**, 2845).

Chinonphenylhydrazone: Während Phenylhydrazin und alkylirte Phenylhydrazine von Chinon oxydirt werden, erhält man mit o-Nitro- und o,p-Dinitrophenylhydrazin Condensationsproducte, die als p-Oxyazoverbindungen aufzufassen sind, da sie identisch sind mit den Kuppelungsproducten aus diazotirtem o-Nitro- resp. o,p-Dinitranilin und Phenol (A. **357**, 171). Dagegen entstehen mit α-Acetyl- und Benzoylphenylhydrazin wahre Chinonphenylhydrazone: **Chinonacetyl-** bez. **-benzoylphenylhydrazon** $O:C_6H_4:NN(Ac)C_6H_5$, F. 118° und 171°, die sich jedoch leicht in die acylirten p-Oxyazoverbindungen $AcOC_6H_4N_2C_6H_5$, umlagern (B. **40**, 1432), eine Reaction, die in Bezug auf die Beurteilung der Constitution der Oxyazoverbindungen von besonderer Bedeutung gewesen ist (S. 202). Das aus Benzoylphenylhydrazin und o-Benzochinon entstehende o-**Chinonbenzoylphenylhydrazon** (?) liefert bei der hydrolytischen Spaltung o-Oxyazobenzol (C. 1909 I, 1093).

Chinonoximhydrazone entstehen durch Einwirkung von Benzoylhydrazin und Benzoylphenylhydrazin auf Nitrosophenole (S. 196). **Chinonoximbenzoyl-**

hydrazon $(HON):C_6H_4:NNH.COC_6H_5$, F. 210° u. Z. **Chinonoximbenzoylphenylhydrazon** $(HON):C_6H_4:NN(COC_6H_5)C_6H_5$, F. 177°, liefert beim Kochen mit NO_3H p-Nitroazobenzol (A. **343**, 176).

Chinon-semicarbazone und **-amidoguanidone:** Besser als mit Phenylhydrazinen reagiren die Chinone mit Semicarbazid und Amidoguanidin. **Chinonmono-** und **-bisemicarbazon** $C_6H_4O(NNHCONH_2)$ und $C_6H_4(NNHCONH_2)_2$, F. 171° und 243°, aus Chinon und HCl-Semicarbazid. **Chinonmono-** und **-bisamidoguanidon** $C_6H_4O[NNHC(NH)NH_2]$ und $C_6H_4[NNHC(NH)NH_2]_2$, entstehen ebenso aus Amidoguanidinnitrat und Chinon bei Gegenwart von Salpetersäure (A. **302**, 311). Das Chinon-monosemicarbazon und -monoamidoguanidon ist wahrscheinlich als Oxyazoverbindung aufzufassen (A. **334**, 143).

Chinonazine: p-**Chinonazin** $O[4]C_6H_4[1]N.N[1]C_6H_4[4]O$, verpufft bei 158°. Es entsteht durch Oxydation von p-Azophenol (S. 202) mit Ag_2O oder PbO_2 in aetherischer Lösung. Man erhält es in Form dunkelorangerother Prismen oder dunkelgelber, rhomboëdrischer Blättchen. Es ist luftbeständig, geruchlos und nicht flüchtig. Durch Reduction mit schwefliger Säure oder Phenylhydrazin wird es in p-Azophenol zurückverwandelt, durch Zinnchlorür und Salzsäure in p-Amidophenol gespalten. Mit einem Mol. p-Azophenol vereinigt es sich zu einer chinhydronartigen Verbindung, blauschwarze Nadeln, F. 182°, die auch durch directe Oxydation des p-Azophenols erhalten werden kann. o- und m-Azophenol liefern keine Chinonazine (B. **39**, 3482).

Chinondiazide: Bei den Diazosalzen der o- und p-Amidophenole (S. 200) wurde bereits darauf hingewiesen, dass die entsprechenden Diazohydrate leicht in gelb gefärbte Anhydride übergehen, die den Chinonen nahestehen und wahrscheinlich als o- und p-**Chinondiazide** $\overset{N}{\underset{N}{\vdots}}\!\!>C_6H_4:O$ aufzufassen sind; ähnlich verhalten sich die Diazoniumsalze des p-Amidodiphenylamins $NH_2C_6H_4NHC_6H_5$, welche beim Versetzen mit Ammoniak p-Chinondiazidanil $\overset{N}{\underset{N}{\vdots}}\!\!>C_6H_4:NC_6H_5$, bilden (B. **35**, 888).

Chinonphenylmonoimin, *Chinonmonanil* $C_6H_4O(NC_6H_5)$, F. 97°, feuerrothe Krystalle, entsteht durch Oxydation von p-Oxydiphenylamin mit HgO in Benzollösung und geht durch Reduction in dasselbe über (B. **21**, R. 434).

Indophenole und **Indoaniline.** Von dem Chinonmonanil oder Chinonmonophenylimin leiten sich die Indophenole und die Indoaniline in der Weise ab, dass das p-Wasserstoffatom der Anilgruppe durch eine OH- oder eine NH_2-Gruppe ersetzt ist. Die Indophenole und Indoaniline sind Farbstoffe. Wie viele Farbstoffe werden sie durch Addition von Wasserstoff entfärbt, es entstehen Leukoverbindungen, p-disubstituirte Diphenylamine. Nomenklatur s. B. **29**, R. 24.

Indophenole entstehen 1. durch Condensation von Phenolen mit p-Nitrosophenol oder Chinonchlorimin mittels 70-pctiger SO_4H_2; 2. durch Oxydation des Gemenges eines p-Amidophenols mit einem Phenol. Sie lösen sich in Alkohol mit roter Farbe und besitzen einen phenolartigen Chraacter. Ihre Alkali- und Ammoniumsalze sind in Wasser mit blauer Farbe löslich.

Chinonphenolimin $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{NC_6H_4OH}{O}$ entsteht auch aus *Phenolblau* (s. u.) durch Erhitzen mit Natronlauge (B. **18**, 2916), konnte aber seiner Unbeständigkeit wegen bisher nicht in freiem Zustande erhalten werden. Durch Reduction geht es in das farblose p-Dioxydiphenylamin (S. 199) über, aus dem es durch Oxydation mit HgO wieder entsteht (B. **32**, 680).

Dibromchinonphenolimin $C_6H_2Br_2\langle{}^{NC_6H_4OH}_{O}$, aus Dibromchinonchlorimin, ist beständiger als das Chinonphenolimin. Dunkelrote metallglänzende Prismen, die sich in Alkohol und Aether mit fuchsinroter Farbe lösen. Durch starke Mineralsäuren wird es in Dibromamidophenol und Chinon gespalten.

Indoaniline bilden sich 1. durch Condensation von p-Nitrosophenol oder Chinonchlorimin mit Dimethylanilin; 2. durch Einwirkung von Nitroso- und Nitrodimethylanilin auf Phenol in alkalischer Lösung, namentlich in Gegenwart von Reductionsmitteln (1879 Witt); 3. durch Oxydation des Gemenges eines p-Phenylendiamins bez. dessen Derivaten mit einem Phenol, oder eines p-Amidophenols mit einem primären Monamin in alkalischer Lösung mit unterchlorigsaurem Natron oder mittelst Bleisuperoxyd oder Mangansuperoxyd bei Gegenwart von Dinatriumphosphat (1877 Nietzki) (B. **28**, R. 470; C. 1907 I, 437; 1906 II, 477).

Die Indoaniline sind schwache Basen. Gegen Alkalien sind sie ziemlich beständig; durch Säuren, mit denen sie zunächst farblose Salze bilden, werden sie leicht in Chinone und die p-Phenylendiamine zersetzt. Durch Reduction: Aufnahme von 2H-Atomen, werden sie in ihre Leukoverbindungen: Amidooxydiphenylamine (s. o.) übergeführt, welche leicht wieder zu den Indoanilinen oxydirt werden können, in alkalischer Lösung schon durch Luft. Die freien Indoaniline besitzen eine tiefblaue Farbe und können als Farbstoffe Anwendung finden. Hierzu werden sie in die alkalilöslichen Leukokörper übergeführt, mit welchen die Zeuge imprägnirt oder bedruckt werden; durch Oxydation, an der Luft oder mit Kaliumbichromat, wird dann der Farbstoff entwickelt.

Chinonanilinimin $C_6H_4\langle{}^{N.C_6H_4NH_2}_{O}$, ein violetter Farbstoff, der durch Oxydation von p-Phenylendiamin und Phenol gebildet wird.

Chinondimethylanilinimin, *Phenolblau* $C_6H_4\langle{}^{N.C_6H_4N(CH_3)_2}_{O}$, aus as-Dimethyl-p-phenylendiamin und Phenol entstehend, ist grünblau gefärbt und löst sich in Säuren mit blauer Farbe. Durch Kochen mit Natronlauge wird es unter Abspaltung von Dimethylamin in Chinonphenolimin verwandelt. Durch Schwefelsäure wird es in Chinon und Dimethyl-p-phenylendiamin gespalten; diese Reaction ist allgemein, kann daher gelegentlich zur Darstellung von Chinonen dienen (B. **28**, R. 471; **29**, R. 24).

Chinonphenyldiimine. Chinonmonophenyldiimin $C_6H_5N:C_6H_4:NH$, hellgelbe Prismen, F. 89°, entsteht durch Oxydation von p-Amidodiphenylamin (S. 117) mit Silberoxyd oder Bleisuperoxyd in aetherischer Lösung. Es bildet sich ferner neben Chinonmonoanil (S. 231) bei der gemässigten Oxydation von Anilin in wässerig-alkalischer Lösung. Durch Wasser wird es bereits in der Kälte in Ammoniak und Chinonmonoanil gespalten. Beim Erwärmen mit verdünnter SO_4H_2 geht es in Chinon über. Durch Mineralsäuren polymerisirt es sich mit grösster Leichtigkeit zu einem grünen Farbstoff, dem **Emeraldin.** Letzteres entsteht daher auch, wenn p-Amidodiphenylamin in saurer Lösung mit Eisenchlorid oder Wasserstoffsuperoxyd oxydirt wird, sowie ferner durch Reduction von Nitrobenzol in kieselfluorwasserstoffsaurer Lösung ebenfalls aus primär gebildetem p-Amidodiphenylamin. Die aus dem Emeraldin abgeschiedene freie Base, das sog. **Azurin,** F. 165°, bildet tiefblaue Prismen und besitzt wahrscheinlich folgende Constitution: $C_6H_5NH.C_6H_4NH.C_6H_4N:C_6H_4:NH$. Durch Oxydation mit Bleisuperoxyd in Benzollösung kann dieses halbchinoïde Azurin bez. Emeraldin in ein zweifachchinoïdes rotes Imin $C_6H_4N:C_6H_4N:C_6H_4N:C_6H_4:NH$, über-

geführt werden, das sich, in analoger Weise wie das Chinonmonophenyldiimin, unter verschiedenen Bedingungen zu einem schwarzen Farbstoff, dem Anilinschwarz, polymerisirt (B. **40**, 2665; **42**, 4123).

Das **Anilinschwarz**[1]) gehört zu den am längsten bekannten organischen Farbstoffen und ist besonders ausgezeichnet durch die hervorragende Echtheit seiner Färbungen. Es entsteht bei der Oxydation von Anilinsalzen (vgl. S. 86 u. 222) mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure, Ammoniumpersulfat oder Kaliumchlorat, bei Gegenwart von Sauerstoffüberträgern, wie Kupfersulfat, Ferrocyankalium, Ammoniumvanadat u. a. Bei der Anwendung in der Baumwollfärberei wird das Anilinschwarz auf der Faser erzeugt, indem man das Gewebe mit einer Mischung von Anilinsalz und einem der genannten Oxydationsmittel tränkt oder bedruckt und hierauf den Farbstoff durch Dämpfen bei möglichst niedriger Temperatur entwickelt.

Das Anilinschwarz steht zu dem oben erwähnten roten Oxydationsproduct des Emeraldins in ähnlicher Beziehung, wie das Emeraldin zum Chinonmonophenyldiimin. Es kann nicht als einheitliche Verbindung angesehen werden. Vielmehr besteht es aus einem, je nach dem Oxydationsgrad wechselnden Gemisch, einer dreifach- oder vierfachchinoïden Verbindung, denen folgende Konstitutionsformeln zugeschrieben werden:

I. $C_6H_5N{:}C_6H_4{:}NC_6H_4NHC_6H_4NHC_6H_4N{:}C_6H_4{:}NC_6H_4N{:}C_6H_4{:}NH$.

II. $C_6H_5N{:}C_6H_4{:}NC_6H_4N{:}C_6H_4{:}NC_6H_4N{:}C_6H_4{:}NC_6H_4N{:}C_6H_4{:}NH$.

Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wird der achte Theil des Gesamtstickstoffs in Form von Ammoniak abgespalten, indem die Iminogruppe durch Sauerstoff ersetzt wird. Hierbei findet eine wesentliche Vertiefung der Farbe statt. Auch diese O-haltigen Substanzen sind, entsprechend der Herstellungsweise, mehr oder weniger reichlich im Anilinschwarz enthalten. Durch energische Oxydation mit Chromsäure oder Bleisuperoxyd und Schwefelsäure wird es fast quantitativ in Chinon übergeführt (Willstätter, B. **42**, 2147, 4118).

Chinondiphenyldiimin, *Diphenyl-p-azophenylen*, *Chinondianil* $C_6H_4(NC_6H_5)_2$, F. 176—180°, wird durch Oxydation von Diphenylamin (S. 93) und Diphenyl-p-phenylendiamin (B. **21**, R. 656) erhalten. Durch Reduction geht das Chinondianil in Diphenyl-p-phenylendiamin über, zu dem es in ähnlicher Beziehung steht, wie das Chinon zu Hydrochinon.

In den Benzolrest von Chinonanil und Chinondianil lassen sich ebenso leicht zwei Phenylamidogruppen einführen, wie in das Chinon selbst, aus dem, wie früher (S. 223) erwähnt wurde, beim Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Anilin: *Dianilidochinon* neben Hydrochinon entsteht. Ist nämlich bei dieser Reaction Essigsäure (B. **18**, 787) zugegen, so bildet sich **Dianilidochinonanil** $(C_6H_5NH)_2C_6H_2(O)(NC_6H_5)$, F. 202°, braunrothe Nadeln, das auch beim Erwärmen von Chinonmonanil mit Anilin neben p-Oxydiphenylamin (B. **21**, R. 656) und bei der Oxydation von Anilin mit H_2O_2 in schwach saurer Lösung (B. **15**, 3574) auftritt.

Dianilidochinondianil, *Azophenin* $(C_6H_5NH)_2C_6H_2(NC_6H_5)_2$, F. 241°, granatrothe Blättchen, entsteht 1. wenn man Chinondianil mit Anilin erwärmt, neben Diphenyl-p-phenylendiamin (B. **21**, R. 656); 2. beim Zusammenschmelzen von Chinon mit Anilin und Anilinchlorhydrat (B. **21**, 683); 3. aus Amidoazobenzol, p-Nitrosophenol, p-Nitrosodiphenylamin durch Einwirkung von Anilin (B. **20**, 2480). Durch Erhitzen wird es in *Fluorindin* (s. d.) umgewandelt (B. **23**, 2791; **31**, 1789).

---

[1]) E. Noelting und A. Lehne, Anilinschwarz und seine Anwendung in Färberei und Zeugdruck. II. Aufl. Berlin 1904 (J. Springer).

Die Chinondianile sind wichtige Zwischenproducte bei der Bildung der *Indulin*farbstoffe (s. d.) (B. **25**, 2731; A. **262**, 247).

Indamine. Die Indamine stehen zu den Chinonphenyldiiminen in derselben Beziehung, wie die Indoaniline zu den Chinonmonoanilen. Sie stehen in naher Beziehung zum p-Diamidodiphenylamin, das durch Reduction aus dem einfachsten Indamin entsteht und die Leukoverbindung dieses Indamins ist.

Die Indamine entstehen: 1. durch Oxydation des Gemenges eines p-Phenylendiamins mit einem Anilin in neutraler Lösung und in der Kälte (Nietzki); 2. durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Aniline oder m-Diamine (Witt). Sie sind schwache Basen, bilden mit Säuren blau oder grün gefärbte Salze, werden aber durch überschüssige Säure sehr leicht in Chinon und das Diamin gespalten. Wegen ihrer Unbeständigkeit finden sie keine Anwendung und sind nur als Zwischenproducte bei der Fabrikation von *Thionin*- und *Safranin*farbstoffen, in welche sie leicht übergeführt werden können, von Bedeutung. Ueber die Beziehungen der Indophenole, Indaniline und Indamine zu den Farbstoffen der *Oxazin*-, *Thiazin*- und *Diazin*reihe wie Resorufin, Methylenblau, Induline und Safranine, vgl. die letzteren.

Phenylenblau $C_6H_4\langle{}^{NC_6H_4NH_2}_{NH}$ wird durch Oxydation von p-Phenylendiamin mit Anilin gebildet. Seine Salze sind grünblau gefärbt. Durch Reduction bildet es Diamidodiphenylamin. Sein Tetramethylhydrochlorid:

Dimethylphenylengrün, Bindschedler's *Grün* $N{}^{C_6H_4N(CH_3)_2}_{C_6H_4{=}N(CH_3)_2Cl}$ wird durch Oxydation von Dimethyl-p-phenylendiamin mit Dimethylanilin gebildet. Seine Salze lösen sich in Wasser mit grüner Farbe. Durch Reduction entsteht aus ihm Tetramethyldiamido-diphenylamin. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren wird es in Chinon und Dimethylanilin zersetzt (B. **16**, 865; **17**, 223). Beim Stehen mit Natronlauge entsteht aus ihm durch Abspaltung von Dimethylamin Phenolblau, welches weiter Chinonphenolimid bildet (S. 231) (B. **18**, 2915).

Toluylenblau $C_{15}H_{18}N_4 = N\langle{}^{C_6H_4.N(CH_3)_2}_{C_7H_5(NH_2):NH}$, entsteht aus gew. Toluylendiamin (S. 116) durch Oxydation im Gemenge mit Dimethyl-p-phenylendiamin oder durch Einwirkung von Nitroso-dimethylanilinchlorhydrat. Seine Salze mit 1 Aeq. der Säuren sind schön blau gefärbt und werden durch überschüssige Mineralsäuren unter Bildung der zweisäurigen Salze entfärbt. Beim Kochen mit Wasser wird es in den Azinfarbstoff *Toluylenroth* (s. d.) verwandelt.

Der genetische Zusammenhang der Indamine mit den Indoanilinen und dem Indophenol ergibt sich aus der Möglichkeit, das einfachste Indamin in das Chinonanilinimin und dieses in das Chinonphenolimin umzuwandeln (Möhlau, B. **16**, 2843; **18**, 2915).

Vertreter der Indophenole, Indoaniline und Indamine, welche den Naphtalinrest enthalten, sind ebenfalls in grösserer Anzahl bekannt geworden und manche, wie das *Naphtolblau* (s. d.) oder »*Indophenol*«, haben technische Verwendung gefunden (B. **18**, 2916).

Ueber chinoide Schwefelverbindungen s. B. **40**, 3039; **41**, 902.

9. Die Phenylparaffinalkohole und ihre Oxydationsproducte.

In den vorhergehenden Abschnitten der einkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe wurden die Körperklassen behandelt, welche entstehen, wenn man die Wasserstoffatome des Benzols selbst oder des

Benzolrestes der Alkylbenzole durch die Atome anderer Elemente oder durch Atomgruppen ersetzt: Die *Halogen*substitutionsproducte (S. 61—68), die *stickstoff*haltigen Abkömmlinge der Benzolkohlenwasserstoffe (S. 68 bis 168), aromatische *Phosphor-*, *Arsen-*, *Antimon-*, *Wismuth-*, *Bor-*, *Silicium-* und *Zinn*verbindungen (S. 168—170), die Phenyl*metall*verbindungen (S. 170), die *Sulfosäuren* und ihre Verwandten (S. 172—181), die *Phenole* (181—220), die *Chinone* (S. 220—234).

An diese Verbindungen reihen sich die durch Ersatz der Wasserstoffatome der Alkylgruppen aus den Alkylbenzolen entstehenden Körperklassen. Wie bei den aliphatischen Substanzen werden die sauerstoffhaltigen Umwandlungsproducte als die Haupt- oder Grundverbindungen betrachtet. Auf jede Klasse derselben folgen die zugehörigen Halogen-, Schwefel- und Stickstoff-haltigen Verbindungen, bei denen sämtliche, oder ein Teil der in den Hauptverbindungen mit Sauerstoff gesättigten Kohlenstoffvalenzen an die genannten Elemente gebunden sind. An die Spitze treten, wie bei den aliphatischen Verbindungen, die Substanzen bei denen ein Kohlenstoffatom einer Alkylseitenkette mit Sauerstoff verbunden ist:

1a) *Die einwertigen Phenylparaffinalkohole und ihre Oxydationsproducte: Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren.*

Natürlich zeigen die Verbindungen, soweit es die reactionsfähigen aliphatischen Reste angeht, grosse Aehnlichkeit mit den einwerthigen aliphatischen Alkoholen und ihren Oxydationsproducten (s. Bd. I), woran die Benennung und Auffassung als *Phenyl*substitutionsproducte aliphatischer Substanzen erinnert (S. 29).

Jeder dieser Alkylbenzol-Abkömmlinge bildet eine Ausgangssubstanz von der sich durch Ersatz der Wasserstoffatome des Phenylrestes in ähnlicher Weise wie vom Benzol selbst zahlreiche Abkömmlinge ableiten. Im Allgemeinen werden die Benzolrestsubstitutionsproducte der *Phenylfett*körper, sofern sie erwähnenswert sind, im Anschluss an die betreffenden Hauptverbindungen angeführt. Nur die im Benzolrest hydroxylirten Abkömmlinge der einwertigen aromatischen Alkohole und ihrer Oxydationsproducte, die gleichzeitig den Character der Phenole zeigen, werden als

1b) *Einwertige Oxyphenylparaffinalkohole und ihre Oxydationsproducte* für sich zusammengestellt.

Hierauf folgen: 2. *Mehrwertige Phenylparaffinalkohole, bei denen an je einer Seitenkette nur je ein Hydroxyl steht, und ihre Oxydationsproducte.* Den Schluss dieses Abschnittes bilden 3. *Mehrwertige Phenylparaffinalkohole, bei denen an einer Seitenkette mehr als ein Hydroxyl steht, und ihre Oxydationsproducte.*

In den darauffolgenden Abschnitten werden sodann die einkernigen Benzolderivate mit ungesättigten Seitenketten zusammengefasst.

1a. Einwertige Phenylparaffinalkohole und ihre Oxydationsproducte.

1. Einwertige Paraffinalkohole.

Durch Eintritt einer Hydroxylgruppe in den Alkylrest eines Alkylbenzols leiten sich die *wahren Alkohole* der Benzolklasse ab: *primäre,*

secundäre und *tertiäre*. Durch Oxydation gehen die primären Alkohole in *Aldehyde* und *Carbonsäuren*, die secundären in *Ketone* über.

Benzylalkohol $C_6H_5CH_2OH$	Phenylmethylcarbinol $C_6H_5CH(OH)CH_3$
↓ Benzaldehyd C_6H_5CHO	↓ Acetophenon . . . . $C_6H_5COCH_3$
↓ Benzoësäure C_6H_5COOH.	

Bildungsweisen: Die Aehnlichkeit des Benzylalkohols und seiner Homologen mit dem Aethylalkohol kommt zunächst in den Bildungsweisen beider Körperklassen zum Ausdruck: 1. Durch Verseifung der in einer Seitenkette monohalogensubstituirten Alkylbenzole, der Halogenwasserstoffsäureester der Benzylalkohole, wie Benzylchlorid, mit Wasser allein (A. **196**, 353), mit Wasser und Bleioxyd (A. **143**, 81), oder mit Potaschelösung, sowie durch Ueberführung der Chloride in Acetate und Verseifen der letzteren entstehen Benzylalkohole.

2. Aus primären Aminen, den Reductionsproducten aromatischer Säurenitrile, durch salpetrige Säure, z. B. Cumo- und Hemimellibenzylalkohol.

3. Aus den entsprechenden Aldehyden und Ketonen durch Reduction mit nascirendem Wasserstoff.

4. Aus den aromatischen Aldehyden entstehen die Phenylparaffinalkohole durch Behandlung mit alkoholischer oder wässeriger Kalilauge neben den entsprechenden Carbonsäuren, eine Reaction, die bei den Paraffinaldehyden nur vereinzelt auftritt (B. **14**, 2394; C. 1902 I, 1212); aus 2 Mol. Benzaldehyd entsteht Benzylalkohol und benzoësaures Kali, wobei wahrscheinlich Benzoësäurebenzylester als Zwischenproduct auftritt (C. 1899 II, 1111):

$$2C_6H_5CHO \longrightarrow C_6H_5COOCH_2C_6H_5 \xrightarrow{KOH} C_6H_5COOK + C_6H_5CH_2OH.$$

5a. Aus den aromatischen Carbonsäuren oder deren Estern durch electrolytische Reduction in alkoholisch schwefelsaurer Lösung mit hoher kathodischer Ueberspannung. Bei der Reduction der Säureester entstehen nebenher die den Estern entsprechenden Aether: Benzoësäuremethylester liefert Benzylalkohol und Benzylmethylaether $C_6H_5CH_2OCH_3$, Benzoësäurephenylester Benzylphenylaether (B. **38**, 1745; **39**, 2933; C. 1908 II, 1863).

5b. Aus den Estern der Phenylfettsäuren (mit Ausnahme der Benzoësäure) durch Reduction mit Natrium und Alkohol (D. R.-P. 164 294).

5c. Aus Amiden aromatischer Carbonsäuren, die das Carboxyl am Benzolkern enthalten, durch Reduction mit Natriumamalgam in saurer Lösung (B. **24**, 173).

6. Durch Reduction ungesättigter Alkohole: Zimmtalkohol $C_6H_5CH{=}CH.CH_2OH$ geht in Hydrozimmtalkohol $C_6H_5CH_2.CH_2.CH_2OH$ über.

7. Kernsynthetisch durch Einwirkung von Alkylmetallverbindungen auf Aldehyde, Ketone, Säureester oder Säurechloride und Halogenhydrine: a) aus Phenylmagnesiumbromid (S. 171) und Aceton entsteht Phenyldimethylcarbinol $C_6H_5C(OH)(CH_3)_2$; b) aus arom. Aldehyden, Ketonen, Säureestern oder Chloriden mit Zinkalkylen und besonders mit Magnesiumalkylhaloïden (s. Bd. I) entstehen sec. und tert. Phenylparaffinalkohole, von denen die letzteren leicht unter Wasserverlust in Olefinbenzole übergehen (C. 1901 I, 1357; II, 623; B. **35**, 2633); c) aus Phenylmagnesiumbromid und Aethylenchlorhydrin entsteht Phenylaethylalkohol $C_6H_5CH_2CH_2OH$ (C. 1907 I, 1033).

Benzylalkohol, *Phenylcarbinol* [*Phenylmethylol*] $C_6H_5CH_2OH$, F. 206°, D_0 1.062, ist isomer mit den Kresolen (S. 185). Er findet sich als Benzoë- und Zimmtsäurebenzylester im *Peru-* und *Tolubalsam* und im *Storax*

(A. **169**, 289), als Essigester und zum Teil auch in freier Form in manchen aetherischen Oelen, z. B. dem Jasminblütenöl (B. **32**, 567). Er entsteht nach den oben angegebenen Bildungsweisen 1., 2., 3., 4., 5a. und 5c. aus Benzylchlorid, Benzaldehyd, Benzoësäure und Benzamid, von denen die Reactionen 1. und 3. als Darstellungsmethoden benutzt werden. Der Benzylalkohol bildet eine farblose Flüssigkeit, die schwach aromatisch riecht und sich in Wasser schwer, leicht in Alkohol und Aether löst. Durch Oxydation bildet er Benzaldehyd und Benzoësäure. Beim Erhitzen mit Salzsäure und Bromwasserstoffsäure wird die OH-Gruppe durch Halogene ersetzt. Bei der Destillation mit conc. Kalilauge entstehen Benzoësäure und Toluol.

Geschichte. Bereits 1832 hatten Liebig und Wöhler im Verlaufe ihrer berühmten Untersuchung über das Radical Benzoyl den Benzylalkohol als Einwirkungsproduct von alkoholischem Kali auf Benzaldehyd unter Händen (A. **3**, 254, 261). Entdeckt wurde der Benzylalkohol beim Studium dieser Reaction erst 1853 von Cannizzaro.

Homologe Phenylparaffinalkohole. Die primären Alkohole wurden meist nach den Methoden 1., 2., 3., 4., 5a., 5b., 5c. und 7c. dargestellt, der Hydrozimmtalkohol nach Methode 6., die secundären nach Methode 1. oder durch Reduction der Ketone nach Methode 3., secundäre und tertiäre Alkohole wurden nach Methode 7. erhalten.

Kernhomologe Benzylalkohole:

		F.	Kp.	
o-Tolylcarbinol	$CH_3[2]C_6H_4[1]CH_2OH$	34°	223°	(B. **24**, 174).
m-Tolylcarbinol	$CH_3[3]C_6H_4[1]CH_2OH$	flüss.	217°	(B. **18**, R. 66).
p-Tolylcarbinol	$CH_3[4]C_6H_4[1]CH_2OH$	59°	217°	(A. **124**, 255).
2,4-**Dimethylbenzylalkohol**	$(CH_3)_2[2,4]C_6H_3[1]CH_2OH$	22°	232°	(B. **21**, 3085).
3,5-**Mesitylalkohol** . . .	$(CH_3)_2[3,5]C_6H_3[1]CH_2OH$	flüss.	220°	(B. **16**, 1577).
2,4,5-**Cumobenzylalkohol** .	$(CH_3)_3[2,4,5]C_6H_2[1]CH_2OH$	168°	—	(B. **24**, 2411).
3,4,5-**Hemimellibenzylalkoh.**	$(CH_3)_3[3,4,5]C_6H_2[1]CH_2OH$	78°	—	(B. **24**, 2411).
Mellithylalkohol . . .	$(CH_3)_5C_6.CH_2OH$	160°	—	(B. **22**, 1217).
p-Cuminalkohol	$(CH_3)_2CH[4]C_6H_4[1]CH_2OH$	—	246°.	

Von anderen Homologen seien erwähnt: Phenylaethylalkohole: **Benzylcarbinol**, β-*Phenylaethylalkohol* $C_6H_5CH_2.CH_2.OH$, Kp. 219°, bildet einen Hauptbestandtheil des aetherischen Oeles aus Rosenblütenblättern (B. **34**, 2803). **Phenylmethylcarbinol** $C_6H_5CH(OH)CH_3$, Kp. 203°, aus Benzaldehyd und CH_3MgJ (C. 1901 II, 623). o-, m- und **p-Tolylaethylalkohol** $CH_3C_6H_4$ CH_2CH_2OH, Kp. 243,5°, 243° und 245°, aus den Tolylmagnesiumbromiden mit Aethylenchlorhydrin (C. 1907 I, 1033) oder durch electrolytische Reduction der drei isomeren Tolylessigsäuren (C. 1908 II, 1863).

Phenylpropylalkohole: **Hydrozimmtalkohol** $C_6H_5CH_2CH_2CH_2OH$, Kp. 235°, sein Zimmtsäureester findet sich im Storax (A. **188**, 202; C. 1901 I, 69). **Benzylmethylcarbinol** $C_6H_5CH_2CH(OH)CH_3$, Kp. 215°. **Phenylaethylcarbinol** $C_6H_5CH(OH)CH_2CH_3$, Kp. 221°, entsteht ebenso wie **Phenylpropyl-**, **Phenylisopropyl-**, **Phenylisobutyl-** und **Phenylisoamylcarbinol**, Kp.$_{10}$ 114°, Kp.$_{15}$ 113°, Kp.$_9$ 122° und Kp.$_8$ 132°, aus Benzaldehyd mit den entsprechenden Alkylmagnesiumjodiden (C. 1901 II, 623). **Phenyldimethylcarbinol** C_6H_5 $C(OH)(CH_3)_2$, F. 23°, Kp.$_{10}$ 94°, wird aus Phenylmagnesiumbromid mit Aceton, sowie aus Acetophenon oder Benzoësäuremethylester mit Magnesiummethyljodid erhalten. **Benzyldimethylcarbinol** $C_6H_5.CH_2.C(OH)(CH_3)_2$, F. 21°, Kp. 225°. Weitere Dialkylbenzylcarbinole s. C 1904 I, 1496.

Abkömmlinge der Phenylparaffinalkohole. Halogenwasserstoffsäureester, Benzylchlorid und Benzylbromid entstehen durch Einwir-

kung von Chlor oder Brom (S. 66) auf kochendes Toluol (Beilstein, A. **143**, 369). Die Einwirkung wird befördert durch das Sonnenlicht (vgl. C. 1898 I, 1019). Benzylchlorid, -bromid und -jodid bilden sich auch aus Benzylalkohol und Halogenwasserstoffsäuren, Benzyljodid auch aus Benzylchlorid und Jodkalium (A. **224**, 126).

Benzylchlorid	$C_6H_5CH_2Cl$,	flüssig,	Kp. 176°.
Benzylbromid	$C_6H_5CH_2Br$,	»	» 210°.
Benzyljodid	$C_6H_5CH_2J$,	F. 24°	zers.

Benzylchlorid, isomer mit den drei Chlortoluolen (S. 67), ist ein wichtiges Reagens, mit dessen Hilfe zahlreiche Abkömmlinge des Benzylalkohols dargestellt wurden, denn sein Chloratom ist leicht des doppelten Austauschs fähig. Beim Erhitzen mit Wasser geht es in Benzylalkohol über, mit Wasser und Bleinitrat in Benzaldehyd und Benzoësäure:

$$C_6H_5CH_3 \longrightarrow C_6H_5CH_2Cl \longrightarrow \begin{cases} \longrightarrow C_6H_5CH_2OH \\ \longrightarrow C_6H_5CHO \longrightarrow C_6H_5COOH. \end{cases}$$

Aether des Benzylalkohols entstehen 1. aus Benzylchlorid mit Natriumalkoholaten; 2. durch electrolytische Reduction von Benzoësäureestern (B. **38**, 1752). **Benzylmethylaether**, Kp. 168°, wird auch aus Phenylmagnesiumbromid und Monochlormethylaether erhalten (C. 1908 I, 716). **Benzylaethylaether**, Kp. 185°. **Benzylaether** $(C_6H_5CH_2)_2O$, Kp. 296°, aus Benzylalkohol mit Schwefelsäure oder Borsäureanhydrid (A. **241**, 374; B. **41**, 1421). **Methylendibenzylaether** $CH_2(OCH_2C_6H_5)_2$ (A. **240**, 200). **Benzylarabinosid** $C_5H_9O_5CH_2C_6H_5$, F. 172° (B. **27**, 2482). **Benzylphenylaether**, F. 39°, Kp. 287°.

Homologe Phenylalkylchloride. **α-Chloraethylbenzol** $C_6H_5CHCl.CH_3$, Kp. 194°, vgl. B. **39**, 2209. o-, m-, p-**Methylbenzylchlorid** $CH_3C_6H_4CH_2Cl$, kochen bei 198°, 195° und 192°. **α-Chlorpropylbenzol** $C_6H_5CHCl.CH_2.CH_3$ und **β-Chlorpropylbenzol** $C_6H_5CH_2CHClCH_3$, kochen bei etwa 203—207° unter Abspaltung von Salzsäure und Bildung von α-Phenylpropylen $C_6H_5.CH:CH.CH_3$ und Allylbenzol $C_6H_5CH_2CH{=}CH_2$. **ω-Brompropylbenzol** $C_6H_5CH_2.CH_2.CH_2Br$, $Kp._{11}$ 109°, B. **43**, 178.

Benzylphosphate: Mono-, F. 78°, Di-, flüssig, Tri-, F. 64° (A. **262**, 211). **Benzylschwefelsäure** $C_6H_5CH_2.OSO_3H$, entsteht neben Dibenzylformal $CH_2(OCH_2C_6H_5)_2$, aus Benzylalkohol und Methylensulfat $SO_4{:}CH_2$ (C. 1900 I, 101, 249). **Benzylnitrit** $C_6H_5CH_2ONO$, $Kp._{35}$ 81°, aus Benzylalkohol und salpetriger Säure in wässeriger Lösung (B. **34**, 755).

Carbonsäureester. **Benzylacetat** $C_6H_5CH_2.O.CO.CH_3$, Kp. 216°. Eigenartig verläuft die Einwirkung von Natrium auf die Benzylester der Fettsäuren; es entstehen Benzylester höherer Phenylfettsäuren (s. d.): aus Benzylacetat Phenylpropionsäurebenzylester. **Dibenzyloxalat** $(C_6H_5.CH_2O.CO)_2$, F. 80°.

Schwefelhaltige Abkömmlinge des Benzylalkohols entstehen auf ähnliche Weise wie die Schwefelverbindungen der Fettalkohole.

Benzylsulfhydrat, *Benzylmercaptan* $C_6H_5CH_2SH$, Kp. 194°, $D._{20}$ 1,058, lauchartig riechende Flüssigkeit (A. **140**, 86).

Benzyldisulfid $(C_6H_5CH_2)_2S_2$, F. 71° (B. **20**, 15), erhält man aus Benzylsulfhydrat schon durch Oxydation an der Luft (A. **136**, 86), sowie aus dem benzylunterschwefligsaurem Natrium durch Electrolyse (C. 1908 I, 1173) oder durch Einwirkung von Jod (C. 1909 II, 1739). **Benzylsulfid** $(C_6H_5CH_2)_2S$, F. 49°. Beim Erhitzen zerfallen diese Substanzen zunächst in Stilben $C_6H_5CH{:}CHC_6H_5$ und H_2S bez. $S + H_2S$, welche Producte theilweise weiter miteinander reagiren unter Bildung von Toluol, Tetraphenylthiophen und

Tetraphenylbutan. Aehnliche Zersetzungsproducte liefern auch Dibenzylsulfoxyd und Dibenzylsulfon (B. **36**, 534).

Benzyldimethylsulfinjodid $C_6H_5CH_2S(CH_3)_2J$, orangeroth (B. **7**, 1274).

Tribenzylsulfinchlorid $(C_6H_5CH_2)_3S.Cl$, das Ferrichloriddoppelsalz erhält man in Form hellgrüner Blättchen, F. 98°, durch Einwirkung von Ferrichlorid auf eine aetherische Lösung von Benzylchlorid und Benzylsulfid. **Tribenzylsulfinjodid**, F. 75° (B. **40**, 4932).

Benzylsulfoxyd $(C_6H_5CH_2)_2SO$, F. 133°, aus Benzylsulfid durch Salpetersäure oder Wasserstoffsuperoxyd. **Benzylsulfon** $(C_6H_5CH_2)_2SO_2$, F. 150°, aus Benzylsulfoxyd mit MnO_4K in Eisessig (B. **13**, 1284). **Benzyldisulfoxyd** $C_6H_5CH_2SOSOCH_2C_6H_5$, F. 108°, aus Benzyldisulfid und H_2O_2.

Methyl- und **Aethylbenzylsulfon**, F. 127° und 84°, aus benzylsulfinsaurem Na und CH_3J bez. C_2H_5J (B. **39**, 3315).

Benzylsulfinsäure $C_6H_5CH_2SO_2H$, entsteht durch Reduction von Benzylsulfochlorid. Sie zerfällt leicht in Benzaldehyd und schweflige Säure (B. **39**, 3308).

Benzylsulfosäure $C_6H_5CH_2SO_3H$, zerfliessliche Krystallmasse, isomer mit den Toluolsulfosäuren. Ihr Kaliumsalz wird durch Kochen von Kaliumsulfit mit Benzylchlorid erhalten. Chlorid, F. 92° (B. **13**, 1287). Nitro- und Amidobenzylsulfosäure s. C. 1900 II, 960.

Benzylunterschweflige Säure $C_6H_5CH_2SSO_3H$, F. 74° (B. **23**, R. 284).

Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Phenylparaffinalkohole.

Phenylnitroparaffine: Durch Erhitzen der homologen Benzolkohlenwasserstoffe mit verdünnter Salpetersäure im Rohr treten Nitrogruppen meist nur in die Seitenkette unter Bildung von Phenylnitroparaffinen (Konowaloff B. **28**, 1850, R. 235; **29**, 2199; C. 1899 I, 1237). Aus Toluol entsteht auf diese Weise **Phenylnitromethan** $C_6H_5CH_2NO_2$, Oel, $Kp._{35}$ 142°. Letzteres ist auch aus Nitrobenzalphtalid sowie aus Benzylhalogeniden, am besten aus Benzyljodid (B. **29**, 700) mit Silbernitrit dargestellt worden. Am leichtesten gewinnt man es aus Phenylnitroacetonitril $C_6H_5CH(NO_2)CN$ (s. d.) durch Kochen mit Natronlauge, oder durch Einwirkung von Aethylnitrat und Kaliumaethylat auf Phenylessigester, wobei die Carboxaethylgruppe aus dem zunächst entstehenden Phenylnitroessigester $C_6H_5CH(NO_2)COOC_2H_5$, in Form von Kohlensäureester abgespalten wird (B. **42**, 1930). Beim Erhitzen mit Natronlauge auf 160° wird das Phenylnitromethan weiter verändert, indem unter Abspaltung von Stickoxyden *Stilben* entsteht (B. **36**, 1194; **38**, 502). Phenylnitromethan löst sich analog den Nitroparaffinen (s. Bd. I) in Natronlauge zu einem Natriumsalz auf, aus dem man durch Einleiten von CO_2 oder Einwirkung von Essigsäure das ölige Phenylnitromethan wiedergewinnen kann; fällt man die Na-salzlösung jedoch mit Mineralsäuren, so wird ein krystallinischer Körper, F. 84°, erhalten, der mit dem Phenylnitromethan isomer ist und sich von diesem durch seine Rotfärbung mit Eisenchlorid, sowie durch seine elektrische Leitfähigkeit unterscheidet. Er geht sowohl in Lösung als in freiem Zustande sehr bald in das ölige Isomere über. Seine Constitution entspricht jedenfalls der für die Natriumsalze der Nitroparaffine angenommenen Formel (s. Bd. I), aus denen die entsprechenden freien Verbindungen in der Fettreihe bisher noch nicht gewonnen werden konnten (Hantzsch und O. W. Schultze, B. **29**, 2251):

$$C_6H_5CH_2.N{\overset{\nearrow O}{\underset{O}{}}} \longrightarrow C_6H_5.CH{:}N{<}^{O}_{ONa} \longrightarrow C_6H_5CH{:}N{<}^{O}_{OH}$$

(Rückpfeil vom letzten zum ersten Glied: $\longleftarrow$)

Auch von kernhomologen und substituirten Phenylnitroparaffinen sind derartige labile und stabile Isomere erhalten worden (B. **29**, 2193, 2253, R. 40).

Durch Einwirkung von Säurechloriden auf die Natriumsalze der Phenylnitromethane entstehen infolge eines intramolecularen Oxydationsprocesses Acylderivate der Benzhydroxamsäure; aus Phenylnitromethannatrium und Acetylchlorid *Acetbenzhydroxamsäure* $C_6H_5C(OCOCH_3)NOH$ (C. 1900 I, 177). Ueber Ammoniumsalze der Phenylnitromethane s. C. 1900 **I**, 1092.

Tolylnitromethane s. B. **38**, 503; C. 1905 II, 817. ω-**Nitrodurol** $(CH_3)_3[2,4,5]C_6H_2[1]CH_2NO_2$, F. 52°, Isonitroverb., F. 102—106°, wird leicht durch Nitriren von Durol mit Benzoylnitrat erhalten (B. **42**, 4154).

Phenylmethylnitromethan $C_6H_5CH(CH_3)NO_2$, $Kp._{11}$ 115°, entsteht aus Acetophenonmonoxim (s. d.) durch Oxydation mit Sulfomonopersäure; die entsprechende, sehr unbeständige Nitronsäure $C_6H_5C(CH_3){:}NOOH$ schmilzt gegen 45° (B. **36**, 706).

Phenylparaffinamine, Benzylamine. 1. Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Benzylchlorid entstehen *Mono-*, *Di-* und *Tribenzylamin* (B. **23**, 2971; C. 1901 II, 1155).

Auch die meisten anderen Bildungsweisen des Benzylamins sind Reactionen, die bereits bei den primären Alkylaminen abgehandelt wurden. *Benzylamin* wird erhalten 2. durch Reduction von Phenylnitromethan, Benzaldoxim und Benzylidenphenylhydrazon (B. **19**, 1928; **35**, 1513; **42**, 1559); 3. und 4. durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Ammoniumformiat oder Formamid (B. **19**, 2128; **20**, 104; A. **343**, 54) neben Di- und Tribenzylamin; durch Reduction 5. von Benzonitril (B. **42**, 1554); 6. von Benzothiamid (B. **21**, 51) und 7. Benzamid (C. 1899 II, 623); durch Verseifen 8. von Benzylisocyanat $C_6H_5CH_2NCO$ (B. **5**, 692), und 9. von Benzylacetamid $C_6H_5CH_2NHCOCH_3$ (B. **12**, 1297); 10. durch Destillation von Phenylamidoessigsäure $C_6H_5CH(NH_2)CO_2H$ (B. **14**, 1969) und 11. aus Phenylessigsäureamid durch Brom und Alkalilauge.

Benzylamin $C_6H_5CH_2NH_2$, Kp. 187°, ist eine in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, die CO_2 aus der Luft anzieht, eine weit stärkere Base, als die mit ihm isomeren Toluidine.

Durch Sulfomonopersäure wird Benzylamin zu Benzaldoxim, Phenylnitromethan und Benzhydroxamsäure neben Benzaldehyd und Benzoësäure oxydirt (B. **34**, 2262).

Dibenzylamin $(C_6H_5CH_2)_2NH$, Kp. 300°, wird auch aus Benzalazin $C_6H_5CH{:}N.N{:}CHC_6H_5$, durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure, sowie neben Benzylamin durch Reduction von Benzonitril gewonnen; Nitrosodibenzylamin $(C_6H_5CH_2)_2NNO$, F. 61° (B. **34**, 557).

Tribenzylamin $(C_6H_5CH_2)_3N$, F. 91°.

Homologe Benzylamine sind isomer mit entsprechenden Alphylaminen (S. 88), sie werden meist durch Reduction von Nitrilen mit Alkohol und Natrium erhalten, einige durch Reduction von Oximen oder Nitroverbindungen oder nach anderen bei dem Benzylamin erwähnten Methoden.

β-Phenylaethylamin	$C_6H_5CH_2CH_2NH_2$	Kp. 197°[1]).
α-Phenylaethylamin	$C_6H_5CH(NH_2)CH_3$	» 187°[2]).
γ-Phenyl-propylamin . . .	$C_6H_5.CH_2.CH_2CH_2NH_2$	» 221°[3]).
β-Phenyl-propylamin . . .	$C_6H_5CH(CH_3).CH_2NH_2$	» 210°[4]).
α-Phenyl-propylamin . . .	$C_6H_5CH(NH_2).CH_2.CH_3$	» 205°.
β-Phenylisopropylamin . . .	$C_6H_5CH_2.CH(NH_2)CH_3$	» 203°[5]).

o-Tolubenzylamin	$CH_3[2]C_6H_4[1]CH_2NH_2$	Kp. 205°[6]).
m-Tolubenzylamin	$CH_3[3]C_6H_4[1]CH_2NH_2$	» 201°[7]).
p-Tolubenzylamin	$CH_3[4]C_6H_4[1]CH_2NH_2$	» 195°[8]).
ω-Pseudocumylamin. . . .	$(CH_3)_2[2,4]C_6H_3[1]CH_2NH_2$	» 218°[9]).
ω-Mesitylamin	$(CH_3)_2[3,5]C_6H_3[1]CH_2NH_2$	» 221°[10]).
ω-Durylamin	$(CH_3)_3[2,4,5]C_6H_2[1]CH_2NH_2$	F. 52°[11]).
Cumylamin	$(CH_3)_2CH[4]C_6H_4[1]CH_2NH_2$	Kp. 226°[12]).
Cumobenzylamin	$(CH_3)_3[2,4,5]C_6H_2[1]CH_2NH_2$	F. 64°[13]).
Hemimellibenzylamin . .	$(CH_3)_3[3,4,5]C_6H_2[1]CH_2NH_2$	» 123°[14]).

Litteratur: [1]) B. **26**, 1904; [2]) B. **27**, 2306; [3]) B. **27**, 2309; [4]) B. **26**, 2875; [5]) B. **20**, 618; [6]) B. **23**, 1026; **33**, 1013; C. 1899 I, 1238; [7]) B. **23**, 3165; [8]) B. **20**, 1710; [9]) B. **21**, 3083; [10]) C. 1899 I, 1238; [11]) B. **42**, 4156; [12]) B. **20**, 2414; [13]) B. **24**, 2409; [14]) B. **24**, 2411.

α-Phenylaethylamin $C_6H_5\overset{*}{C}H(NH_2)CH_3$, entsteht auch aus Acetophenonoxim (S. 261) durch electrolytische Reduction (B. **35**, 1515); es enthält ein asymmetrisches C-Atom und ist mittelst seines äpfelsauren Salzes in die optisch activen Componenten gespalten worden (C. 1899 II, 1123; 1905 II, 1583).

An die reinen Benzylamine schliessen sich Benzylalkyl- und Benzylalphylamine, sowie Benzylalkylammoniumverbindungen. Benzylalkylamine, wie **Benzylaethylamin** $C_6H_5.CH_2NHC_2H_5$, **Cumylaethylamin** $C_3H_7C_6H_4CH_2$ NHC_2H_5, werden aus den entsprechenden Benzylidenalkylaminen (S. 252) durch Reduction mit Na und Alkohol, oder durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Formiaten organischer Basen gewonnen (B. **35**, 410; A. **343**, 54). **Dibenzylaethylendiamin** $(C_6H_5CH_2NH)_2C_2H_4$, Kp. 175—182°, entsteht aus Dibenzylidenaethylendiamin; es condensirt sich mit Aethylenbromid zu *Dibenzylpiperazin* (C. 1898 II, 743). **Phenpropylmethylamin** $C_6H_5CH_2CH_2CH_2$ $NHCH_3$, $Kp._{18}$ 134°, wird aus Cinnamylidenmethylamin $C_6H_5CH{:}CH.CH{:}NCH_3$ mit Na und Alkohol erhalten (C. 1902 I, 662). **α-Phenylaethylmethylamin** $C_6H_5(CH_3)CHNHCH_3$, $Kp._{18}$ 87°, und **α-Phenylpropylmethylamin,** $Kp._{20}$ 96°, werden durch Einwirkung von Methyl- bez. Aethylmagnesiumjodid auf Benzalmethylamin $C_6H_5CH{:}NCH_3$, erhalten (J. pr. Ch. [2] **77**, 20).

Das **Benzylphenylallylmethylammoniumjodid** $(C_6H_5CH_2)(C_6H_5)(C_3H_5)$ $(CH_3)NJ$, enthält ein *asymmetrisches* N-Atom und ist mittelst Camphersulfosäure in optisch active Componenten gespalten worden (B. **32**, 3561; C. 1901 II, 206). In gleicher Weise ist die Spaltung von zahlreichen anderen quaternären Benzylammoniumverbindungen mit vier verschiedenen Radicalen durchgeführt worden; vgl. auch S. 90 und E. Wedekind: Zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs, Leipzig 1907.

Benzylanilin $C_6H_5CH_2NHC_6H_5$, F. 32°, aus Anilin und Benzylchlorid (A. **138**, 225) oder aus Benzylidenanilin $C_6H_5CH{:}NC_6H_5$, mit Alkohol und Natrium (A. **241**, 330), oder durch electrolytische Reduction (B. **42**, 3460). Durch Erhitzen mit Schwefel auf 220° geht es in *Thiobenzanilid*, auf 250° in *Benzenylamidothiophenol* über (A. **259**, 300). Säurederivate des Benzylanilins s. B. **32**, 2672. **Dibenzylanilin** $(C_6H_5CH_2)_2NC_6H_5$, F. 67° (B. **20**, 1611). C-Alkylbenzylaniline wie $C_6H_5CH(CH_3)NHC_6H_5$, entstehen durch Addition von Alkylmagnesiumhaloïden an Benzalanilin (S. 252):

$$C_6H_5CH{:}NC_6H_5 \xrightarrow{CH_3.MgJ} C_6H_5CH(CH_3).N(MgJ)C_6H_5 \xrightarrow{H_2O} C_6H_5CH(CH_3)NHC_6H_5.$$

Die Chlorhydrate dieser Basen erleiden beim Erhitzen mit Anilinchlorhydrat auf 220° eine der Hofmann'schen Umlagerung (S. 84) analoge Atomverschiebung unter Bildung von C-Alkyl-p-amidodiphenylmethanen z. B.:

$$C_6H_5CH(CH_3)NHC_6H_5 \longrightarrow NH_2C_6H_4CH(CH_3)C_6H_5.$$

C-**Methyl-, -aethyl-, -propyl- und -amyl-benzylanilin**, $Kp._{20}$ 183°, 192°, 200° und 215° (B. **38**, 1761).

Benzyloxaethylamin $C_6H_5CH_2NHCH_2CH_2OH$, Pikrat, F. 136°, entsteht durch Ringspaltung des Phenyloxazolins $C_6H_5.C\langle{}^{O-CH_2}_{N-CH_2}$ (s. d.) mit Natrium und Alkohol (B. **29**, 2382).

Von den zahlreichen benzylirten Säureamiden und benzylirten stickstoffhaltigen Kohlensäurederivaten mögen die folgenden erwähnt werden:

Benzylacetamid $C_6H_5CH_2NHCOCH_3$, F. 60° (B. **19**, 1286); sein Nitrosoderivat $C_6H_5CH_2N(NO)COCH_3$, wird durch Alkohole unter Stickstoffentwicklung und Bildung von *Benzylalkylaethern* (S. 238) zersetzt; diese an die Diazokörper (S. 129) erinnernde Zersetzung zeigen auch andere nitrosirte Säureabkömmlinge des Benzylamins (B. **31**, 2640; **32**, 78).

Dibenzylharnstoffchlorid $(C_6H_5CH_2)_2NCOCl$, Oel (B. **25**, 1819). **Benzylurethan** $C_6H_5CH_2NHCO_2C_2H_5$, F. 44°.

Benzylharnstoff $C_6H_5CH_2NHCONH_2$, F. 147°. **Sym.** und **as-Dibenzylharnstoff**, F. 167° und 124° (B. **9**, 81). **Tri-** und **Tetrabenzylharnstoff**, F. 119° und 85° (B. **25**, 1826). **Benzylthioharnstoff**, F. 164° (B. **24**, 2727; **25**, 817).

Dibenzylguanidin $(C_6H_5CH_2NH)_2C{:}NH$, F. 100° (B. **5**, 695).

Benzylisocyanat, *Benzylcarbonimid* $C_6H_5CH_2N{:}CO$, durchdringend riechende Flüssigkeit. **Benzylcyanurat**, F. 157° (B. **5**, 692). **Benzylsenföl** $C_6H_5CH_2N{:}CS$, Kp. 243°, bildet den Hauptbestandtheil der aetherischen Oele verschiedener Kressenarten (B. **32**, 2336).

Benzylhydrazine: Benzylhydrazin $C_6H_5CH_2NH.NH_2$, $Kp._{41}$ 103°, wird durch Zerlegung seiner Benzylidenverbindung $C_6H_5CH_2NH.N{:}CHC_6H_5$ mit Säuren erhalten; letztere gewinnt man durch partielle Reduction des Benzalazins (S. 252) mit Na-amalgam und Alkohol. Mit salpetriger Säure giebt das Benzylhydrazin eine sehr beständige Nitroso-Verbindung $C_6H_5CH_2N(NO)NH_2$, F. 71° (B. **33**, 2736).

sym.-**Dibenzylhydrazin** $C_6H_5CH_2NHNHCH_2C_6H_5$, F. 65°, entsteht durch energische Reduction des Benzalazins (S. 252) mit Na-amalgam und Alkohol, eine Reaction, die durch Oxydationsmittel z. T. wieder rückläufig gemacht werden kann (B. **28**, 2345; J. pr. Ch. [2] **58**, 369).

as-**Dibenzylhydrazin** $(C_6H_5CH_2)_2N.NH_2$, F. 65°, entsteht aus Benzylchlorid mit Hydrazinhydrat, sowie aus Dibenzylnitrosamin (S. 240) durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure; durch Oxydation mit HgO liefert es ein Tetrazon, F. 97°, unter anderen Bedingungen scheint dabei unter Stickstoffentwickelung Dibenzyl $C_6H_5CH_2.CH_2C_6H_5$ zu entstehen (B. **33**, 2701; **34**, 552).

sym.-**Benzylphenylhydrazin** $C_6H_5CH_2NHNHC_6H_5$, F. 35°, Kp. ca. 290°, erhält man durch Reduction von Benzalphenylhydrazon mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung. Durch Oxydation an der Luft geht es leicht wieder in das Phenylhydrazon über (J. pr. Ch. [2] **78**, 49). as-**Benzylphenylhydrazin** $C_6H_5CH_2N(C_6H_5)NH_2$, F. 26°, aus Phenylhydrazin und Benzylchlorid, eignet sich zur Abscheidung von Zuckern als Hydrazone (B. **32**, 3234; C. 1904 II, 1293). Durch Oxydation geht es in das **Dibenzyldiphenyltetrazon** $C_6H_5CH_2(C_6H_5)N.N{:}N.N(C_6H_5)CH_2C_6H_5$, F. 145°, über, das beim Erhitzen in Xylollösung in N_2 und sym.-**Dibenzyldiphenylhydrazin** $C_6H_5CH_2(C_6H_5)N.N(C_6H_5)CH_2C_6H_5$, $Kp._{11}$ 181°, zerfällt (B. **39**, 2566).

Benzyldiazoverbindungen, Benzyltriazene, Benzylazide: Benzylkaliumdiazotat *Benzylazosaures Kalium* $C_6H_5CH_2N{:}NOK$(?) erhält man durch Einwirkung von sehr conc. Kalilauge auf **Nitrosobenzylurethan** $C_6H_5CH_2N(NO)CO_2C_2H_5$. Es bildet ein weisses Krystallpulver, das schon beim Uebergiessen

mit Wasser gespalten wird in KOH und **Phenyldiazomethan** $C_6H_5CH\langle{N \atop N}$; letzteres bildet ein rothbraunes Oel, wird durch Destillation in Stickstoff und Stilben $C_6H_5CH:CHC_6H_5$, durch Erwärmen mit Wasser in N_2 und Benzylalkohol, mit Alkohol in N_2 und Benzylaether, mit Salzsäure in N_2 und Benzylchlorid zersetzt (B. **35**, 903; vgl. auch *Diazomethan* Bd. I).

Natriumbenzylisoazotat $C_6H_5CH_2.N:NONa$, farblose Nadeln, bildet sich durch Einwirkung von Aethylnitrit und Natriummethylat auf as-Nitrosophenylhydrazin unter gleichzeitiger Abspaltung von Stickoxydul. Es ist von dem benzylazosauren Kalium durchaus verschieden. In kaltem Wasser löst es sich unverändert, beim Erwärmen oder mit verd. Säuren zerfällt es in N_2 und Benzylalkohol. Durch Reduction geht es in Benzylhydrazin, durch Oxydation in **Benzylnitramin** $C_6H_5CH_2NHNO_2$, F. 39°, über, aus dem es durch Reduction mit Aluminium und Natronlauge wieder entsteht (A. **376**, 255).

Benzylmethyltriazen $C_6H_5CH_2N:N.NHCH_3$, farbloses Oel, das sich in Bezug auf seine Unbeständigkeit den aliphatischen Diazoamidoverbindungen (Bd. I) anschliesst und bereits durch CO_2 zersetzt wird. Es entsteht aus Benzylazid (s. u.) und CH_3MgJ. **Cuprosalz**, F. 114°, blassgelbe Körner; **Silbersalz**, F. 125°, farblose Nadeln (B. **38**, 684).

Benzylphenyltriazen $C_6H_5CH_2NH.N:NC_6H_5$ oder $C_6H_5CH_2N:N.NHC_6H_5$, F. 75°, farblose Blättchen, erhält man durch Umsetzung von Benzylazid mit C_6H_5MgBr oder von Phenylazid (S. 139) mit $C_6H_5CH_2MgCl$. Durch verd. Salzsäure zerfällt es in Benzylchlorid, Anilinchlorhydrat und Stickstoff (B. **38**, 682).

Benzylazid $C_6H_5CH_2N\langle{N \atop N}$, Kp.$_{11}$ 74°, aus $C_6H_5CH_2N\langle{NH_2 \atop NO}$ Benzylnitrosohydrazin (s. o.) beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, sowie aus Benzyljodid mit Stickstoffsilber erhalten, ist ein sehr beständiger Aether der Stickstoffwasserstoffsäure; nur durch mässig conc. Schwefelsäure wird es zersetzt, indem es unter Stickstoffentwickelung 1. Benzaldehyd und NH_3, 2. Anilin und Formaldehyd, 3. Benzylamin und N_2O(?) und 4. Benzylalkohol (und N_3H) liefert (J. pr. Ch. [2] **63**, 428; B. **35**, 3229).

Benzylhydroxylamine: α-Benzylhydroxylamin, Kp.$_{50}$ 123°, erhält man am besten durch Spaltung von Benzylacetoxim $C_6H_5CH_2ON:C(CH_3)_2$ mit Salzsäure; in ähnlicher Weise wurden α, p-**Chlorbenzylhydroxylamin**, F. 38°, Kp.$_{17}$ 128°, und α, p-**Brombenzylhydroxylamin**, F. 37°, Kp.$_{10}$ 133°, dargestellt. Das α-Benzylhydroxylamin zerfällt beim Erhitzen im Druckrohr z. T. in NH_3, Wasser und *Benzaldoximbenzylaether* (S. 254), mit $SOCl_2$ giebt es: Thionylbenzylhydroxylamin $C_6H_5CH_2ON:SO$, Kp.$_{50}$ 154°, mit $COCl_2$: Dibenzyloxyharnstoff $(C_6H_5CH_2ONH)_2CO$, F. 88°, mit Formimidoaetherchlorhydrat: Dibenzylformhydroxamoxim $C_6H_5CH_2ONH.CH:NO CH_2C_6H_5$, F. 42° (B. **26**, 2155; **33**, 1975). Mit Benzylchlorid behandelt geht das α-Benzylhydroxylamin in **αβ-Dibenzylhydroxylamin** $C_6H_5CH_2O.NHCH_2C_6H_5$, flüssig, und **Tribenzylhydroxylamin** $C_6H_5CH_2ON(CH_2C_6H_5)_2$, flüssig, über. Ersteres bildet durch Spaltung mit Salzsäure

β-Benzylhydroxylamin $C_6H_5CH_2.NHOH$, F. 57°, das mit Benzylchlorid **β-Dibenzylhydroxylamin** $(C_6H_5CH_2)_2NOH$, F. 123°, liefert (A. **275**, 133). Das β-Benzylhydroxylamin vereinigt sich mit Aldehyden zu N-Benzylaldoximen (S. 253); durch Oxydationsmittel wie Bromwasser oder Chromsäure wird β-Benzylhydroxylamin hauptsächlich zu Bis-Nitrosobenzyl $(C_6H_5CH_2NO)_2$ neben Benzaldoxim u. a. m. oxydirt. Das Bisnitrosobenzyl wird durch HCl in Benzalbenzoylhydrazin und die Spaltungsproducte desselben umgewandelt: $(C_6H_5CH_2NO)_2 \longrightarrow C_6H_5CH:N.NHCOC_6H_5 + H_2O$. Durch Luftsauerstoff

wird das β-Benzylhydroxylamin hauptsächlich zu Benzaldoxim oxydirt (B. **33**, 3193; A. **323**, 265). Das β-Dibenzylhydroxylamin liefert bei der Oxydation N-Benzylbenzaldoxim (S. 253).

Substituirte Benzylalkohole sind aus substituirten Benzylchloriden durch Kochen mit Potaschelösung (B. **25**, 3290) oder mittelst der Essigester, sowie durch electrolytische Reduction substituirter Benzoësäuren erhalten worden; manche, wie der m-Nitrobenzylalkohol, auch aus den entsprechenden Aldehyden mit alkoholischem Kali.

	ortho-	meta-	para-
Chlorbenzylalkohol:	F. 72°,	flüssig,	73°.
Brombenzylalkohol:	» 80°,	»	72°.
Brombenzylbromid:	» 30°,	41°,	61°.
Nitrobenzylalkohol:	» 74°,	27°,	93°.
Nitrobenzylchlorid:	» 47°,	46°,	71°.

o-Nitrobenzylalkohol entsteht auch aus o-Nitrotoluol durch electrolytische Oxydation (C. 1901 II, 1051), p-Nitrobenzylalkohol durch Oxydation von p-Nitrotoluol mit MnO_2 und conc. SO_4H_2 (D. R.-P. 212949). Der o-Nitrobenzylalkohol wird durch Zinkstaub und Salmiaklösung zu o-**Hydroxylaminobenzylalkohol** $HONH[2]C_6H_4CH_2OH$, F. 104°, reducirt, welcher durch Chromsäure zu **Azoxybenzylalkohol** $ON_2(C_6H_4CH_2OH)_2$, F. 123°, durch Sulfomonopersäure oder Eisenchlorid zu o-**Nitrosobenzylalkohol** $ON[2]C_6H_4CH_2OH$, F. 101°, oxydirt wird; der letztere geht beim Kochen mit Wasser unter H_2O-Verlust in *Anthranil* (S. 294) über (B. **36**, 836) und bildet das Zwischenproduct bei dem Uebergang von o-Nitrotoluol in Anthranilsäure beim Erhitzen mit Alkalilauge (S. 75).

Durch Reduction der Nitrobenzylalkohole, sowie durch electrolytische Reduction von Nitro- und Amidobenzoësäuren in saurer Lösung entstehen Amidobenzylalkohole:

p-**Amidobenzylalkohol**, F. 64° (A. **305**, 119), geht bei Behandeln mit Säuren in eine *Anhydro*form $\left(C_6H_4\left\langle{CH_2 \atop NH}\right.\right)_x$ über, welche ebenso, wie eine Reihe von Abkömmlingen auch direct durch Einwirkung von Formaldehyd auf die betreffenden Aniline bei Gegenwart von Säure erhalten wird (B. **31**, 2037; **33**, 250; **35**, 739; C. 1898 II, 159; Ch. Zt. **24**, 284).

p-**Amidobenzylamin** $NH_2C_6H_4CH_2NH_2$, Kp. 269°; das p-Acetylamido-N-Chloracetylbenzylamin $CH_3CONHC_6H_4CH_2NHCOCH_2Cl$ entsteht auf kernsynthetischem Wege durch Condensation von Acetanilid mit Methylolchloracetamid $CH_2ClCONH.CH_2OH$ unter der Einwirkung von conc. SO_4H_2. Beim Kochen mit Salzsäure wird die Acetyl- und die Chloracetylgruppe abgespalten (A. **343**, 299).

p-**Amidobenzylanilin** $NH_2C_6H_4CH_2NHC_6H_5$, zähflüssiges Oel, aus Anhydroformaldehydanilin mit Anilin (S. 93), lagert sich leicht in Diamidodiphenylmethan um (B. **29**, R. 746; C. 1900 I, 1112). — p-**Nitrobenzylamin** s. B. **30**, 61.

m-**Amidobenzylalkohol** $NH_2[3]C_6H_4[1]CH_2OH$, F. 92°, aus m-Nitrobenzoësäure durch electrolytische Reduction (B. **38**, 1751).

o-**Amidobenzylalkohol** $NH_2[2]C_6H_4CH_2OH$, F. 82°, Kp.$_{10}$ 160°, bildet sich aus o-Nitrobenzylalkohol (s. o.) oder aus Anthranil (S. 257, 258, 294) durch Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure (B. **25**, 2968; **27**, 3513), aus Anthranilsäureester mit Natriumamalgam in saurer Lösung (B. **38**, 2062), sowie durch electrolytische Reduction von o-Nitrobenzoësäure oder Anthranilsäure (B. **38**, 1751).

O-**Acetyl-o-amidobenzylalkohol** $NH_2C_6H_4CH_2OCOCH_3$, anilinartig riechendes Oel, Chlorhydrat, F. 116°, entsteht durch Reduction des o-Nitrobenzylacetats. Die freie Base ist unbeständig, sie geht beim Aufbewahren, beim Erhitzen rasch, in das krystallinische N-Acetat $CH_3CONHC_6H_4CH_2OH$, F. 116°, über. Letzteres wird durch HBr in der Kälte in das Bromhydrat des μ-*Methylphenpentoxazols* (s. u.) umgewandelt, das beim Stehen in wässeriger Lösung unter Wasseraufnahme zum Bromhydrat des O-Acetyl-o-amidobenzylalkohols aufgespalten wird (B. **27**, 2249).

Heteroringbildungen von o-Amidobenzylalkoholabkömmlingen. Wie die o-*Diamine* (S. 118), o-*Amidophenole* (S. 198) und o-*Amidothiophenole* (S. 205) zeigen sich viele Abkömmlinge des o-Amidobenzylalkohols und, insofern sie durch Reduction in o-Amidobenzylalkoholabkömmlinge zunächst übergehen, auch o-Nitrobenzylalkoholabkömmlinge zur Bildung von Heteroringen befähigt. Einige der Abkömmlinge dieser beiden Alkohole, aus denen Heteroringe gewonnen wurden, sind die folgenden:

Mit Nitrosobenzol vereinigt sich der o-Amidobenzylalkohol zu o-**Benzolazobenzylalkohol** $C_6H_5N{:}NC_6H_4CH_2OH$, F. 78°, der beim Erhitzen mit Schwefelsäure in *Phenylindazol* (1, s. u.) übergeht (C. 1903 I, 1416). Mit CS_2 in alkoholischer Lösung gekocht, geht der o-Amidobenzylalkohol in *Thiocumazon* (2, s. u.), bei Gegenwart von Alkali aber in *Thiocumothiazon* (3, s. u.) über (B. **27**, 1866, 2427). Zu ähnlichen Ringen führen die Harnstoffabkömmlinge des o-Amidobenzylalkohols (B. **27**, 2413).

o-**Nitrobenzylrhodanid** $NO_2C_6H_4CH_2S.CN$, F. 75° (B. **25**, 3028), giebt reducirt: o-*Benzylen-ψ-thioharnstoff* (4); durch SO_4H_2 wird es in o-**Nitrobenzylcarbaminthiolsäureester** $NO_2C_6H_4CH_2SCONH_2$, F. 116°, umgewandelt, das durch Verseifen mit Salzsäure o-**Nitrobenzylmercaptan** $NO_2[2]C_6H_4[1]CH_2SH$, F. 43°, liefert; bei der Reduction gehen beide Verbindungen in *Benzisothiazol* (5) über (B. **28**, 1027; **29**, 160).

o-**Amidobenzylchloridchlorhydrat** $HCl.NH_2C_6H_4CH_2Cl$ bildet sich bei der Einwirkung von conc. Salzsäure auf o-Amidobenzylalkohol. Dieses Salz liefert mit Kalilauge: *Poly*-o-*benzylenimid* $(C_7H_7N)x$ (B. **19**, 1611; **28**, 918, 1651), mit Essigsäureanhydrid: μ-*Methylphenpentoxazol* (6), mit Thiacetamid: μ-*Methylphenpenthiazol* (7) (B. **27**, 3515); mit Thioharnstoff: o-*Benzylen-ψ-thioharnstoff* (4) (B. **28**, 1039):

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2OH\\N{:}NC_6H_5\end{cases}\xrightarrow{-H_2O}C_6H_4\begin{cases}CH\\N\end{cases}\!\!>NC_6H_5\quad\text{Phenylindazol (1)}$$

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2OH\\NH_2\end{cases}\begin{cases}\xrightarrow{CS_2}C_6H_4\begin{cases}CH_2{-}O\\NH{-}\dot{C}S\end{cases}\quad\text{Thiocumazon (2)}\\[2ex]\xrightarrow{CS_2,KOH}C_6H_4\begin{cases}CH_2{-}S\\NH{-}\dot{C}S\end{cases}\quad\text{Thiocumothiazon (3)}\end{cases}$$

$$\left.\begin{array}{l}C_6H_4\begin{cases}CH_2SCN\\NO_2\end{cases}\xrightarrow{H}\\C_6H_4\begin{cases}CH_2Cl\\NH_2HCl\end{cases}\xrightarrow{+\,\text{Thiocarbamid}}\end{array}\right\}C_6H_4\begin{cases}CH_2{-}S\\NH{-}\dot{C}{:}NH\end{cases}\text{oder }C_6H_4\begin{cases}CH_2{-}S\\N{=\!=}\dot{C}.NH_2\end{cases}(4)$$

o-Benzylen-ψ-thioharnstoff

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2SH\\NO_2\end{cases}\xrightarrow{2H}C_6H_4\begin{cases}CH\\\dot{N}\end{cases}\!\!>S\quad\text{Benzisothiazol (5)}$$

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2Cl\\NH_2HCl\end{cases}\xrightarrow{(CH_3CO)_2O}C_6H_4\begin{cases}CH_2{-}O\\N{=\!=}\dot{C}.CH_3\end{cases}\mu\text{-Methylphenpentoxazol (6)}$$

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2Cl\\NH_2HCl\end{cases}\xrightarrow{+\,\text{Thiacetamid}}C_6H_4\begin{cases}CH_2{-}S\\N{=\!=}\dot{C}.CH_3\end{cases}\mu\text{-Methylphenpenthiazol (7).}$$

Das Anhydrid einer o-**Benzylalkoholsulfosäure**, *Sulfobenzid* $C_6H_4\begin{cases}[1]SO_2\\ [2]CH_2\end{cases}\!\!>O$, F. 113°, wird durch Reduction des stabilen o-Sulfobenzoësäurechlorides (S. 304) erhalten, ähnlich wie das Phtalid (s. d.) aus Phtalylchlorid, und entsteht auch durch Reduction des Einwirkungsproductes von PCl_5 auf o-Benzaldehydsulfosäure (S. 258) (B. **31**, 1666).

o-**Nitrobenzylamin** $NO_2.C_6H_4CH_2NH_2$, flüssig, entsteht aus o-Nitrobenzylphtalimid. o-**Nitrobenzylformamid** $NO_2C_6H_4CH_2NHCHO$, F. 89°, giebt reducirt *Dihydrochinazolin* (1) (B. **36**, 806).

o-**Nitrobenzylanilin** $NO_2C_6H_4CH_2NHC_6H_5$, F. 44° (B. **19**, 1607); durch Schwefelalkalien werden o- und p-Nitrobenzylaniline zu den entsprechenden Amidobenzylidenanilinen reducirt (C. 1899 I, 238). o-**Nitrobenzylphenylnitrosamin** $NO_2C_6H_4CH_2N(NO)C_6H_5$, wird durch Zinn und Salzsäure in n-*Phenylindazol* (2) übergeführt (B. **27**, 2899).

o-**Amidobenzylamin**, o-*Benzylendiamin* $NH_2C_6H_4CH_2NH_2$, strahlig krystallinische Masse aus o-Nitrobenzylamin, liefert mit Aldehyden, wie Benzaldehyd: *Phenyltetrahydrochinazolin* (3), mit Phosgen: *Tetrahydroketochinazolin* (4), mit Schwefelkohlenstoff: *Tetrahydrothiochinazolin* (5) (B. **28**, R. 238). o-**Amidobenzylanilin** $NH_2C_6H_4CH_2NHC_6H_5$, F. 86°, liefert mit salpetriger Säure: β-*Phenphenyldihydrotriazin* (6) (B. **25**, 448). Homologe des o-Amidobenzylanilins s. C. 1900 I, 496.

$C_6H_4\begin{cases}CH_2-NHCHO\\ NO_2\end{cases} \xrightarrow{H} C_6H_4\begin{cases}CH_2-NH\\ N=\!=CH\end{cases}$ Dihydrochinazolin (1)

$C_6H_4\begin{cases}CH_2N(NO)C_6H_5\\ NO_2\end{cases} \xrightarrow[\text{Salzs.}]{Sn} C_6H_4\begin{cases}CH\\ N\end{cases}\!\!>NC_6H_5$ n-Phenylindazol (2)

$C_6H_4\begin{cases}CH_2NH_2\\ NH_2\end{cases}$ —

$\xrightarrow{C_6H_5CHO} C_6H_4\begin{cases}CH_2-NH\\ NH-CHC_6H_5\end{cases}$ c-Phenyltetrahydrochinazolin (3)

$\xrightarrow{COCl_2} C_6H_4\begin{cases}CH_2-NH\\ NH-CO\end{cases}$ Tetrahydroketochinazolin (4)

$\xrightarrow{CS_2} C_6H_4\begin{cases}CH_2-NH\\ NH-CS\end{cases}$ Tetrahydrothiochinazolin (5)

$C_6H_4\begin{cases}CH_2NHC_6H_5\\ NH_2\end{cases} \xrightarrow{NOOH} C_6H_4\begin{cases}CH_2-NC_6H_5\\ N=\!=N\end{cases}$ β-Phenphenyldihydrotriazin (6).

2. Aromatische Monoaldehyde.

Den primären aromatischen einwertigen Alkoholen entsprechen als erste Oxydationsproducte die aromatischen Monoaldehyde, die, soweit ihre Umsetzungen auf der Reactionsfähigkeit der Aldehydogruppe beruhen, sich sehr ähnlich wie die Fettaldehyde verhalten.

Bildungsweisen. 1. Oxydation der primären einwertigen aromatischen Alkohole. 2. Durch Destillation der Calciumsalze der aromatischen Monocarbonsäuren mit ameisensaurem Kalk. 3. Aus den Aldehydchloriden, wie $C_6H_5CHCl_2$, mit Wasser namentlich bei Gegenwart von Natriumcarbonat, Kalk oder Bleioxyd, oder durch Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure. 4. Technisch stellt man den Benzaldehyd durch Oxydation von Benzylchlorid mit Bleinitrat dar. 5. Die Kohlenwasserstoffe lassen sich mit Hilfe von Chromylchlorid CrO_2Cl_2 in Aldehyde umwandeln; es entstehen zunächst pulverige, braune, additionelle Verbindungen: $C_6H_5CH_3(CrO_2Cl_2)_2$, die sich beim Eintragen in Wasser

unter Bildung von Aldehyd zersetzen (Etardsche Reaction; B. **17**, 1462; **21**, R. 714; **32**, 1050).

Oxydirt man Methylbenzole mit Chromsäure bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid bei 0°, so entstehen *Diacetate von Orthoaldehyden* z. B. $NO_2C_6H_4CH(OCOCH_3)_2$, $C_6H_4[CH(OCOCH_3)_2]_2$. Auch durch Braunstein oder Cerioxyd und Schwefelsäure, oder durch Mangansuperoxydsulfat werden Alkylbenzole in der Kälte zu arom. Aldehyden oxydirt (C. 1901 II, 70, 1154; 1906 II, 1297, 1589). Durch electrolytische Oxydation können ebenfalls Aldehyde aus Alkylbenzolen erhalten werden (C. 1905 II, 763).

6. Bei der Oxydation von Olefinbenzolen mit Ozon werden dieselben an der Stelle der Aethylenbindung unter Bildung von Aldehyden gespalten (B. **37**, 842, 2304; **41**, 2751; A. **343**, 311):

$$C_6H_5CH_2CH{:}CHCH_3 \longrightarrow C_6H_5CH_2CHO.$$

7. Aus den aromatischen primär-secundären und primär-tertiären Aethylenglycolen, sowie aus den entsprechenden Aethylenoxyden durch Erwärmen mit verd. SO_4H_2, bez. beim Erhitzen für sich (C. 1905 II, 1628; B. **39**, 2288):

$$C_6H_5(CH_3)COHCH_2OH \rightarrow C_6H_5(CH_3)CH.CHO \longleftarrow C_6H_5(CH_3)\overset{\diagup O}{CH}\!-\!CH_2.$$

Die secundär-tertiären Phenylaethylenglycole, in denen das Phenyl secundär gebunden ist, liefern unter Wanderung der Phenylgruppe gleichfalls Aldehyde:

$$C_6H_5CH(OH)C(OH)(CH_3)_2 \longrightarrow OCH.C\begin{cases}(CH_3)_2\\C_6H_5\end{cases}.$$

Ebenfalls von einer »Phenylwanderung« begleitet ist die Bildung von Aldehyden aus den Jodhydrinen einiger Olefinbenzole beim Behandeln mit NO_3Ag oder HgO (C. 1907 I, 1577; 1909 I, 1335):

$$C_6H_5CH(OH).CHJ.CH_3 \longrightarrow OCH.CH\begin{cases}C_6H_5\\CH_3\end{cases}.$$

8. Aus den Phenylnitromethanen (S. 239) erhält man durch Reduction, aus den β-Benzylhydroxylaminen (S. 243) durch Oxydation zunächst Oxime der aromatischen Aldehyde, aus denen durch Hydrolyse die Aldehyde selber gewonnen werden (C. 1899 I, 1075).

9a. Synthetisch erhält man die Aldehyde aus den aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Einwirkung von Kohlenoxyd und Salzsäure bei Gegenwart von Cu_2Cl_2 und Aluminiumchlorid oder -bromid (A. **347**, 347):

$$C_6H_6 + CO + HCl \xrightarrow[Cu_2Cl_2]{Al_2Cl_6} C_6H_5CHO.$$

9b. Aehnlich entstehen Benzaldoxime, $C_6H_5CH{:}NOH$ aus Benzol, Knallquecksilber C:NOhg und krystallwasserhaltigem Aluminiumchlorid, wasserfreies Al_2Cl_6 bewirkt hauptsächlich Bildung von Nitrilen (B. **36**, 322).

10. Aromatische Aldehyde entstehen ferner durch Einwirkung von Arylmagnesiumhaloïden auf überschüssigen Ameisensäureester (B. **36**, 4152; C. 1905 I, 309; vgl. auch Ch. Ztg. **29**, 667):

$$C_6H_5CH_2MgCl + HCOOC_2H_5 \rightarrow C_6H_5CH_2CHO + ClMgOC_2H_5.$$

Bei Verwendung von Orthoameisensäureester erhält man die den Aldehyden entsprechenden Acetale (C. 1904 I, 509, 1077; B. **37**, 186).

Der Ameisensäureester kann in manchen Fällen vortheilhaft durch das *Aethoxymethylenanilin* $C_6H_5N{:}CHOC_2H_5$ ersetzt werden; aus den hierbei zu-

nächst entstehenden Benzylidenanilinen (s. d.) lassen sich die Aldehyde durch Kochen mit verdünnten Säuren leicht gewinnen (C. 1906 I, 1487).

11. Die aus Arylmagnesiumhaloïden und Chloral erhältlichen Condensationsproducte: Ar.CHOH.CCl_3 zerfallen beim Kochen mit Kaliumcarbonatlösung in Chloroform und Aldehyde (C. 1908 I, 1388):

$$C_6H_5MgBr \xrightarrow{CCl_3CHO} C_6H_5CH(OH)CCl_3 \longrightarrow C_6H_5CHO + CHCl_3.$$

12. Die aus aromatischen Ketonen durch Condensation mit Chloressigester und Natriumaethylat bez. Natriumamid entstehenden *Arylglycidsäuren* (s. d.) zerfallen leicht in CO_2 und Aldehyde (C. 1905 I, 346; B. **38**, 699):

$$C_6H_5COCH_3 \xrightarrow{CH_2Cl.CO_2R} C_6H_5(CH_3)\overset{\diagup O \diagdown}{C \text{---} CH}.CO_2H \xrightarrow{-CO_2} C_6H_5(CH_3)CH.CHO.$$

13. Die synthetisch leicht darstellbare Benzoylameisensäure C_6H_5.CO.COOH und ihre Homologen werden durch Erwärmen mit Anilin in Benzylidenaniline (S. 252) übergeführt, die sich glatt in die Aldehyde und Anilin zerlegen lassen (C. 1903 I, 832 u. a. O.).

14. Die durch Condensation von α,β-Diketoncarbonsäureestern oder Mesoxalsäureester mit Benzolkohlenwasserstoffen, tertiären Anilinen oder Phenolen erhältlichen *Acidylphenylglycolsäureester* (s. d.) oder *Phenyltartronsäureester* (s. d.) können entweder durch Erwärmen mit conc. SO_4H_2 (I.) oder durch Oxydation mit Kupferacetat und Spaltung der entstehenden Benzoylameisensäuren (II.) in die entsprechenden Aldehyde umgewandelt werden (s o.) (C. 1910 I, 25):

$$\text{I. } C_6H_5C(OH)(COCH_3)CO_2CH_3 + H_2O = C_6H_5CHO + CH_3COOH + CH_3OH + CO.$$
$$\text{II. } C_6H_5C(OH)(COCH_3)CO_2CH_3 + O + H_2O = C_6H_5CO.COOH + CH_3COOH + CH_3OH.$$

Eigenschaften. Der Benzaldehyd und seine Homologen sind meist flüssige, aromatisch riechende Verbindungen, die ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung reduciren. 1. Sie oxydiren sich leicht zu Carbonsäuren. 2. Durch Alkalilauge werden sie in die entsprechenden Alkohole und Carbonsäuren übergeführt (S. 237). Es scheint, dass diese Reaction nur den Aldehyden eigen ist, deren CHO-Gruppe unmittelbar mit dem Benzolkern verbunden ist. 3. Durch nascirenden Wasserstoff werden sie zu Alkoholen reducirt, wobei sie theils unter Vereinigung zweier Aldehydreste in die sog. *Hydrobenzoïne* (s. u.) übergehen. 4. Sie vereinigen sich mit sauren schwefligsauren Alkalien und schwefliger Säure, bilden 5. mit Hydroxylamin: *Aldoxime*, die merkwürdige Isomerieverhältnisse zeigen; 6. mit Phenylhydrazin: *Phenylhydrazone*; 7. mit primären Aminen *Aldehydimine* (Schiff'sche Basen); 8. mit den Salzen der Nitrohydroxylaminsäure NaON:NOONa und der Benzolsulfhydroxamsäure (s. d.) bilden sie: *Hydroxamsäuren* (C. 1904 I, 1204). 9. Durch Phosphorpentachlorid wird der Aldehydsauerstoff durch zwei Chloratome ersetzt. 10. Chlor substituirt den Aldehydwasserstoff. 11. Durch Erhitzen mit Stickstoffsulfid entstehen *Kyanidine* (s. d.).

Sie polymerisiren sich nicht in der Weise wie die Anfangsglieder der Fettaldehyde.

Kernsynthesen. 1. Bei der Reduction der aromatischen Aldehyde, z. B. bei electrolytischer Reduction (B. **29**, R. 229; C. 1907 I, 339), findet neben der Alkoholbildung ein der *Pinakon*bildung (Bd. I) ähnlicher Vorgang, die *Hydrobenzoïn*bildung statt:

$$2C_6H_5CHO + 2H = C_6H_5CH(OH)\text{–}CH(OH).C_6H_5 \text{ Hydrobenzoïn.}$$

2. Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten gegen alkoholische Cyankaliumlösung, durch welche *Benzoinbildung* (s. d.) hervorgerufen wird unter Vereinigung zweier Aldehydmoleküle zu einem polymeren Körper.

$$2C_6H_5CHO = C_6H_5CH(OH).CO.C_6H_5 \quad \text{Benzoin.}$$

Ueber die Condensationen von Benzylidenanilin und Benzaldehyd durch Cyankali s. B. **29.** 1720; **31.** 2700.

3. Die aromatischen Aldehyde vereinigen sich unter Austritt von Wasser mit den verschiedenartigsten Substanzen, Aldehyden, Ketonen, Mono-, Dicarbonsäuren u. a. m.

Diese sog. *Condensationsreactionen* verlaufen ähnlich wie die *Aldolcondensation*, nur findet meist eine Abspaltung von Wasser statt, wie bei der Bildung von *Mesityloxyd* aus Aceton. Als Condensationsmittel dienen HCl-Gas, Chlorzink, Schwefelsäure, Essigs., Essigsäureanhydrid, verdünnte Natronlauge, Natriumaethylat, Barytwasser, Kaliumacetatlösung, Cyankalium, prim., sec. und tert. Basen.

Benzaldehyd kann so ohne Schwierigkeit folgende Umwandlungen erleiden:

$$C_6H_5CHO \xrightarrow{CH_3COOH} C_6H_5CH{=}CH.COOH \quad \text{Zimmtsäure}$$
$$C_6H_5CHO \xrightarrow{CH_3CHO} C_6H_5CH{=}CH.CHO \quad \text{Zimmtsäurealdehyd}$$
$$C_6H_5CHO \xrightarrow{CH_3COCH_3} C_6H_5CH{=}CH.CO.CH_3 \quad \text{Benzalaceton}$$
$$C_6H_5CHO \xrightarrow{CH_2(COOH)_2} C_6H_5CH{=}C(COOH)_2 \quad \text{Benzalmalonsäure}$$
$$C_6H_5CHO \xrightarrow{H_2C(COCH_3)CO_2C_2H_5} C_6H_5CH{=}C\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\COCH_3\end{matrix} \quad \text{Benzalacetessigester.}$$

Mit Ketonen, wie Diaethylketon, condensiren sich 2 Mol. Benzaldehyd zu *Pyronen*: $CO\begin{matrix}CH(CH_3).CH(C_6H_5)\\CH(CH_3).CH(C_6H_5)\end{matrix}O$, während cyclische Ketone, welche die Gruppirung $-CH_2COCH_2-$ im Ring enthalten, meist *Dibenzal*verbindungen geben (C. 1908 I. 637). Mit Ammoniak und Anilin condensiren sich Benzaldehyd und Acetessigester zu *Pyridin*derivaten, während unter dem Einflusse aliphatischer Amine Benzylidendiacetessigester entsteht (B. **29**, R. 841).

Mit Anilinen und Phenolen condensiren sich die aromatischen Aldehyde zu Triphenylmethanderivaten.

Benzaldehyd, *Bittermandelöl, Benzoylwasserstoff* C_6H_5CHO, Kp. 179°, $D._{15}$ 1,050, ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die characteristisch angenehm nach Bittermandelöl riecht, in dem er enthalten ist. Er löst sich in 200 Theilen Wasser und mischt sich mit Alkohol und Aether. Der Benzaldehyd findet sich in den bitteren Mandeln nicht in freiem Zustande, sondern er entsteht, wie Wöhler und Liebig 1831 bewiesen, aus dem in den bitteren Mandeln enthaltenen Glycosid: *Amygdalin* (s. d.), das leicht durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren oder in Berührung mit dem ebenfalls in den bitteren Mandeln enthaltenen ungeformten Ferment *Emulsin* in Benzaldehyd, d-Glucose und Blausäure zerlegt wird:

$$\text{Amygdalin: } C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = C_6H_5CHO + 2C_6H_{12}O_6 + CNH.$$

Früher wurde der Benzaldehyd ausschliesslich aus Amygdalin bereitet, jetzt wird nur noch das officinelle Bittermandelwasser, *aqua*

amygdalarum amararum, in dem Blausäure der wirksame Bestandtheil ist, aus Amygdalin gewonnen. Schon bei den allgemeinen Bildungsweisen wurden Reactionen, bei denen Benzaldehyd auftritt, zusammengestellt: er entsteht 1. aus Benzylalkohol, 2. aus benzoësaurem und ameisensaurem Kalk, 3. aus Benzalchlorid, 4. aus Benzylchlorid, aus dem er durch Oxydation mit Bleinitrat technisch bereitet wird, 5. aus Toluol und Chromoxychlorid CrO_2Cl_2, 6. aus Benzol und CO mit HCl, Cu_2Cl_2 und Al_2Br_6, 7. aus Phenylmagnesiumbromid und Ameisensäureester oder dessen Derivaten.

Auch bei Besprechungen der Umwandlungen der Aldehyde wurde der Benzaldehyd meist als Beispiel gewählt. Er geht schon an der Luft unter Sauerstoffaufnahme in Benzoësäure über; wahrscheinlich bildet sich zunächst unter Aufnahme von 1 Mol. Sauerstoff: *Benzoylwasserstoffsuperoxyd* $C_6H_5CO_3H$, der mit überschüssigem Benzaldehyd Benzoësäure giebt. Aus einem Gemisch von Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid entsteht daher an der Luft *Benzoylacetylsuperoxyd* (S. 274). Benzaldehyd liefert bei der Reduction mit Natriumamalgam Benzylalkohol und Hydrobenzoïn, mit PCl_5: Benzalchlorid, zeigt Oxim- und Phenylhydrazonbildung u. s. w. Mit schwefliger Säure vereinigt er sich zu einer wasserlöslichen Oxysulfosäure, aus der durch einfaches Erhitzen der Aldehyd regenerirt wird, ein Verhalten, das zur Reinigung des Benzaldehyds verwendet werden kann (C. 1904 I, 1145).

Homologe Benzaldehyde. o-, m-, p-**Toluylaldehyd** kochen bei 200°, 199° und 204°. Die o- und die m-Verbindung riechen wie Benzaldehyd, die p-Verbindung pfefferartig; Derivate s. B. **32**, 2282; **33**, 1073.

α-**Toluylaldehyd**, *Phenylacetaldehyd* $C_6H_5CH_2CHO$, Kp. 206°, isomer mit den drei Toluylaldehyden, entsteht aus phenylessigsaurem und ameisensaurem Kalk; aus Aethylbenzol mit Chromoxychlorid, aus α-Bromstyrol mit Wasser, aus Benzylmagnesiumchlorid mit Ameisensäureester oder dessen Abkömmlingen (Darstellungsmethode B. **36**, 4152) und aus Phenylmilchsäure oder Phenylglycidsäure mit verdünnter Schwefelsäure, aus Phenyl-α-chlormilchsäure $C_6H_5CHOH.CHCl.COOH$ mit Alkalien (B. **16**, 1286; A. **219**, 179) und aus Phenylglycerinsäure bez. deren β-Lakton $C_6H_5CH(O)CH(OH)CO$, durch Erhitzen für sich oder mit Wasser (C. 1900 I, 887). Der Phenylacetaldehyd besitzt einen süsslichen, an Hyazinthen erinnernden Geruch und findet in der Parfümerie Verwendung. Beim Aufbewahren polymerisirt er sich leicht. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali geht er in ein Gemisch von *Triphenylbenzol* und 1,3-*Diphenyltetramethylen* (?) über (B. **38**, 1965). α-**Phenylpropylaldehyd**, *Hydratropaaldehyd* $C_6H_5(CH_3)CH.CHO$, Kp. 204°, aus as-Phenylmethylglycol durch Erwärmen mit verd. SO_4H_2 (B. **39**, 2297) aus Phenylmethylglycidsäure oder as-Phenylmethylaethylenoxyd beim Erhitzen für sich (B. **38**, 704; C. 1905 II, 1628). α-**Phenylbutyraldehyd** $C_6H_5(C_2H_5)CH.CHO$, Kp. 211°, aus as-Phenylaethylglycol (B. **39**, 2300). α-**Propyl-** und α-**Isobutylphenylacetaldehyd**, $Kp._{28}$ 122°, $Kp._{30}$ 153°, α-**Methylphenylpropylaldehyd**, $Kp._{19}$ 130°, aus den entsprechenden Glycidsäuren nach Methode 12 (S. 248) (C. 1905 I, 347). **Phenylpropylaldehyd**, *Hydrozimmtaldehyd* $C_6H_5CH_2CH_2CHO$, $Kp._{13}$ 105° (B. **31**, 1992), wird am besten durch Reduction von Zimmtaldehydacetal gewonnen. 3,5-**Dimethylbenzaldehyd**, *Mesitylaldehyd* $(CH_3)_2C_6H_3CHO$, Kp. 221°, aus Mesitylenbromid (J. pr. Ch. [2] **58**, 359). 2,5-**Dimethylbenzaldehyd**, $Kp._{10}$ 100°, wird aus p-Xylylglyoxylsäure nach

Methode 13 (S. 248) erhalten, während aus p-Xylol, CO und HCl etc. nach Methode 9 (S. 247) unter Atomwanderung 2,4-Dimethylbenzaldehyd entsteht (C. 1903 I, 830).

Cuminol, *Cuminaldehyd, p-Isopropylbenzaldehyd* $(CH_3)_2CH[4]C_6H_4[1]CHO$, Kp. 235°, $D._{13}$ 0.973, findet sich zugleich mit Cymol (S. 60) im *Römischkümmelöl* von *Cuminum cyminum* und im Cicutaöl von *Cicuta virosa*, dem Wasserschierling (B. **26**, R. 684). Das Cuminol riecht gewürzartig. Es geht durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure in Cuminsäure, mit Chromsäure in Terephtalsäure über. Mit alkoholischem Kali entstehen *Cuminsäure* (s. d.) und *Cuminalkohol* (S. 237), bei der Destillation über Zinkstaub: *Cymol*.

Abkömmlinge des Benzaldehydes.

Halogenverbindungen, Aether und Ester des Benzaldehyds. Die dem Benzaldehyd entsprechenden Halogenverbindungen entstehen aus ihm durch Einwirkung von PCl_5 und PBr_5.

Benzalchlorid, *Benzylidenchlorid, Chlorobenzol, Bittermandelölchlorid* $C_6H_5CHCl_2$, Kp. 213°, $D._{16}$ 1,295°, entsteht auch aus kochendem Toluol mit Chlor, aus Toluol (A. **139**, 318; **146**, 322) und PCl_5 bei 170—200° und aus Benzaldehyd mit $COCl_2$ (Z. f. Ch. [2] **7**, 79) oder Oxalylchlorid $(COCl)_2$ (B. **42**, 3966); bei Gegenwart von Chinolin vereinigt sich der Benzaldehyd mit $COCl_2$ zu $C_6H_5CHCl(OCOCl)$ und $(C_6H_5CHClO)_2CO$, F. 105° (C. 1901 II, 69). Durch Erhitzen mit Wasser auf 140—160°, oder mit wasserfreier Oxalsäure bei 60—70° geht das Benzalchlorid in Benzaldehyd über (A. **206**, 18). **Benzalbromid,** $Kp._{20}$ 130—140°.

Acetale der aromatischen Aldehyde werden aus diesen mit verdünnter alkoholischer Salzsäure oder mit Orthoameisensäureester, sowie aus den Aldehydchloriden mit Natriumalkoholaten erhalten (B. **31**, 1989; **40**, 3903): **Benzaldimethyl- und -diaethylaether,** Kp. 208° und 220°. Benzalverbindungen mehrwerthiger Alkohole s. C. 1899 I, 1210. **Benzaldiacetylester** $C_6H_5CH(OCOCH_3)_2$, F. 44°, Kp. 220, aus Benzalchlorid mit Pb- oder Ag-Acetat (C. 1899 I, 1029). **Diphenylformalhyperoxyd** $C_6H_5CH(OH)O.OCH(OH)(CH)C_6H_5$, F. 61°, aus Benzaldehyd und Wasserstoffsuperoxyd, dissociirt leicht in seine Componenten (A. **298**, 292).

Geschwefelte Benzaldehydabkömmlinge (vgl. Thioacetaldehyde Bd. I): α- und **β-Trithiobenzaldehyd,** F. 167° und F. 225° (B. **29**, 159). Polymerer **Thiobenzaldehyd,** F. 83° (B. **24**, 1428). Sie liefern mit Kupferpulver erhitzt *Stilben* $C_6H_5CH{=}CH.C_6H_5$ (s. d.). Ueber Mercaptale und Sulfone aus Benzaldehyden wie $C_6H_5CH(SC_2H_5)_2$, $C_6H_5CH(SO_2C_2H_5)_2$ s. B. **35**, 2343.

Benzaldehyd-Kaliumbisulfit, *Oxybenzylsulfonsaures Kalium* $C_6H_5CH(OH)SO_3K + {}^1/_2H_2O$ s. A. **85**, 186.

Natrium-Benzaldehydsulfoxylat $C_6H_5CH(OH)O.SONa$, scheidet sich bei Zugabe von Benzaldehyd zu einer schwach alkalischen Natriumhydrosulfitlösung in Blättchen aus. Beständiger als das primäre ist das secundäre Salz $C_6H_5CH(ONa)O.SONa + 2H_2O$, feine Nadeln (B. **42**, 4634).

Stickstoffhaltige Benzaldehydabkömmlinge: Phenyldinitromethan $C_6H_5CH(NO_2)_2$, F. 79°, bildet sich bei der Einwirkung von N_2O_4 auf Benzaldoxim oder Acetylbenzoyloxim $C_6H_5C(NOH).COCH_3$; es bildet beim Erhitzen auf 130° Benzaldehyd, bei der Reduction mit Al-amalgam Benzylamin und NH_3 (J. pr. Ch. [2] **65**, 197; **73**, 494; C. 1901 II, 1007; 1906 II, 1003).

Ueber die Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Phenyldinitromethan s. C. 1909 II, 905.

Lässt man Ammoniak bei —20° auf eine conc. alkoholische Lösung von Benzaldehyd einwirken, so erhält man als erstes Product das sehr unbeständige **Benzaldehydammoniak** $(C_6H_5CHOH)_2NH$, F. 45°, das rasch in Benzaldehyd, Wasser und **Hydrobenzamid** $(C_6H_5CH)_3N_2$, F. 110°, zerfällt (B. **42**, 2216). Das Hydrobenzamid entsteht daher stets, wenn Ammoniak ohne besondere Vorsichtsmaassregeln auf Benzaldehyd einwirkt. Beim Erhitzen lagert es sich in *Amarin* oder *Triphenyldihydroglyoxalin* (s. d.) um. Durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholisch-benzolische Lösung des Hydrobenzamids erhält man bei 180° u. Z. schmelzende Krystalle des **salzsauren Benzylidenimids** $C_6H_5CH:NH.HCl$, das durch Wasser sogleich in Benzaldehyd und Salmiak zerlegt wird; mit Alkohol giebt es Benzaldiaethylaether (s. o.) (B. **29**, 2144).

Benzalaethylamin $C_6H_5CH:N.C_2H_5$, Kp. 195°.

Benzalanilin, *Benzylidenanilin* $C_6H_5CH:NC_6H_5$, F. 45°, aus Benzaldehyd und Anilin unter Wasserabspaltung. Bei Gegenwart von conc. Salzsäure vereinigen sich arom. Aldehyde mit Anilinen zu Chlorhydraten der Aldehydaniline, wie $C_6H_5CH(OH)NHC_6H_5.HCl$, die zuweilen, besonders bei den Oxybenzaldehyden ziemlich beständige Verbindungen darstellen; die freien Hydrate verlieren dagegen meist sehr leicht H_2O und gehen in die Benzylidenverbindungen (Schiff'schen Basen) über (B. **35**, 984). In vereinzelten Fällen scheinen die Schiff'schen Basen, ähnlich wie die Benzaldoxime (s. u.) in zwei isomeren Formen auftreten zu können (B. **43**, 3359). Ueber Nitriren und Sulfiren der Benzylidenaniline s. C. 1903 I, 231. Mit Benzaldehyd in alkoholischer Cyankalilösung giebt das Benzalanilin nicht Benzoïnreaction (S. 249), sondern es vollzieht sich unter Mitwirkung der Blausäure eine complicirtere Condensation (s. B. **31**, 2699). Mit Alkylmagnesiumhaloïden vereinigt sich das Benzylidenanilin zu C-Alkylbenzylanilinen $C_6H_5CH(R)NHC_6H_5$ (B. **38**, 1761). Ueber die Condensation von Benzalanilin mit Malonsäureester, Acetessigester u. ä. Verb. vgl. B. **31**, 2596; **32**, 332, **36**, 937. **Benzyliden-p-amidodimethylanilin** $C_6H_5CH:NC_6H_4N(CH_3)_2$, F. 99°, gelbe Nadeln, bildet mit 1 Mol. HCl ein rotes, mit 2 Mol. HCl ein weisses Chlorhydrat (C. 1908 I, 1539). Aus o-Phenylendiaminen und Benzaldehyd entstehen in erster Linie ebenfalls Körper, wie: **Benzyliden-o-phenylendiamin** $NH_2.C_6H_4.N:CHC_6H_5$, F. 61°, und **Dibenzyliden-o-phenylendiamin** $C_6H_4[N:CHC_6H_5]_2$, die sich indessen sehr leicht in die isomeren ringförmigen Imidazolderivate oder Aldehydine (vgl. S. 117) umlagern (B. **29**, 1497). Die amidirten Benzylidenaniline und Bisbenzyliden-p-phenylendiamine, wie $NH_2C_6H_4.CH:N.C_6H_4N:CHC_6H_4NH_2$, zeigen Farbstoffcharacter ähnlich wie die Amidoazokörper (S. 144); die *Azomethin*gruppe —CH:N— ist also ebenso wie die Azogruppe —N=N—, allerdings in weit geringerem Maasse, ein Chromophor (B. **31**, 2250). Hier wie dort wird durch Einführung auxochromer Gruppen (NH_2, OH etc.) eine Vertiefung der Farbe hervorgerufen (C. 1907 I, 106).

Benzylidenhydrazin, *Benzalhydrazin* $C_6H_5CH:NNH_2$, F. 16°, $Kp._{14}$ 140°, wird aus Hydrazinhydrat mit Benzaldehyd und Baryumoxyd, sowie aus Benzalazin durch Kochen mit Hydrazinhydrat gewonnen. Es geht auf verschiedenen Wegen leicht in Benzalazin über; mit Essigsäureanhydrid liefert es Benzalacetylhydrazin $C_6H_5CH:N.NHCOCH_3$, F. 134°, das auch aus Acetylhydrazin und Benzaldehyd entsteht (B. **35**, 3234).

Benzalazin $C_6H_5CH:N.N:CHC_6H_5$, F. 93°, aus Benzaldehyd und Hydrazin, zerfällt beim Erhitzen in Stickstoff und *Stilben* $C_6H_5CH:CHC_6H_5$. Durch

Reduction mit Zinkstaub und Eisessig liefert es unter NH_3-Abspaltung: Dibenzylamin (S. 240), durch Natriumamalgam wird es dagegen zunächst in Benzylbenzylidenhydrazin und weiterhin in sym. Dibenzylhydrazin (S. 242) übergeführt. Mit Brom vereinigt es sich zu einem Tetrabromid, das sich leicht unter N-Entwickelung zersetzt (vgl. J. pr. Ch. [2] **58**, 372). Mit Dimethylsulfat vereinigt sich das Benzalazin zu einer Ammoniumverbindung $C_6H_5CH:N(CH_3)(OSO_3CH_3)N:CHC_6H_5$, die mit Wasser in Benzaldehyd und Methylhydrazin zerfällt (A. **376**, 244). Ueber die Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf Benzalazin s. B. **43**, 740.

Benzalphenylhydrazon $C_6H_5CH:NNHC_6H_5$, F. 152° (A. **190**, 134), wird durch Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure in einen stereoisomeren Körper vom F. 136° übergeführt, durch Natriumamalgam wird es zum sym.-Benzylphenylhydrazin (S. 242) reducirt; bei der Oxydation liefern die Benzalphenylhydrazone theils *Dibenzaldiphenylhydrotetrazone* (S. 167), theils *Benzilosazone* (s. d.), theils *Dehydrobenzalphenylhydrazone* und *Tetraphenyltetrazoline*

$$\begin{matrix} C_6H_5C{=}N{-}NC_6H_5 \\ C_6H_5\dot{N}{-}N{=}\dot{C}C_6H_5 \end{matrix}$$ (B. **34**, 523).

Zahlreiche Benzalverbindungen von Hydrazinabkömmlingen sind dargestellt worden; sie dienen zur Characterisirung der letzteren.

Benzaldoxime. Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzaldehyd entsteht: α-**Benzaldoxim**, *Benzantialdoxim*, F. 35°, $Kp._{14}$ 117°, das durch Salzsäure, Schwefelsäure oder Brom unter Zwischenbildung unbeständiger Salze (B. **27**, R. 599) in β-**Benzaldoxim**, *Isobenzaldoxim*, *Benzsynaldoxim*, F. 125°, umgewandelt wird, das auch direct durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf Benzaldehyd in alkoholischer Lösung erhalten wird (A. **365**, 202). Versucht man die β-Verbindung unter vermindertem Druck zu destilliren, so geht sie in die α-Verbindung über. Von jedem dieser beiden Isomeren leiten sich je zwei structurisomere Reihen von Alkylaethern ab, von denen die einen das Alkyl am Sauerstoff, die anderen am Stickstoff gebunden enthalten, da die ersteren bei der Spaltung α-, die letzteren β-Alkylhydroxylamine liefern (s. unten).

Nach dem Vorgange von Hantzsch und Werner sieht man die Ursache der Isomerie von α- und β-Benzaldoxim in der räumlichen Anordnung der Hydroxylgruppe am Stickstoff. Man unterscheidet die beiden Oxime als Benzanti- und Benzsynaldoxim (B. **24**, 3481), wobei dem β-Benzaldoxim die Syn-Configuration zukommen würde, da es bei einer Reihe von Reactionen, z. B. Behandlung der Säureester mit Alkalien, leichter und glatter *Benzonitril* liefert als die α-Verbindung:

(α-) Benzantialdoxim $\begin{matrix} C_6H_5CH \\ HO\ddot{N} \end{matrix}$ (β-) Benzsynaldoxim $\begin{matrix} C_6H_5CH \\ \ddot{N}OH \end{matrix}$.

Den N- und O-Alkylaethern dieser Verbindungen entsprächen dann folgende Formeln:

```
         ⎧ C6H5—CH        ┌→ C6H5CHO   ←─┐   C6H5—CH      ⎫
 Anti-   ⎪      ‖    ─────┤              │        ‖       ⎪  Syn-
 alkyl-  ⎨ CH3O—N         └→ CH3ONH2   ←─┘        N—OCH3  ⎬  alkyl-
 aether. ⎪ C6H5—CH        ┌→ C6H5CHO   ←─┐   C6H5—CH      ⎪  aether.
         ⎪      |  >O─────┤              │        |  >O   ⎪
         ⎩ CH3——N         └→ CH3NH(OH) ←─┘        N——CH3  ⎭
```

Mit Phenylisocyanat reagiren die Benzaldoxime unter Bildung isomerer Phenylurethanderivate $C_6H_5CH:NOCONHC_6H_5$. Auch die N-Alkylaether verbinden

sich mit Phenylisocyanat unter Bildung von Azoxazol- (Furo-ab'-diazol-) Derivaten (B. **27**, 1957):

$$\begin{matrix} C_6H_5CH \\ C_7H_7\dot{N} \end{matrix}\!\!>\!O \xrightarrow{C_6H_5NCO} \begin{matrix} C_6H_5CH.N(C_6H_5) \\ C_7H_7\dot{N}-\!\!-\!\!-O \end{matrix}\!\!>\!CO.$$

Benzaldoxim entsteht auch aus Benzylamin durch Oxydation mit Sulfomonopersäure und wird andererseits durch dieses Reagens weiter oxydirt zu Phenylnitromethan (S. 239) und Benzhydroxamsäure (S. 285) (B. **34**, 2023, 2262).

Antibenzaldoxim-O-methylaether, Oel, Kp. 191°, aus α-Benzaldoxim mit Natriumalkoholat und Methyljodid oder mit Diazomethan (C. 1909 I, 1754), giebt mit Salzsäure Benzaldehyd und α-Methylhydroxylamin. **Synbenzaldoxim-N-methylaether**, F. 82°, entsteht neben dem isomeren O-Aether aus Synbenzaldoxim, Jodmethyl und Natriummethylat (B. **24**, 2812), oder durch Einwirkung von salzsaurem β-Methylhydroxylamin auf Benzaldehyd (A. **365**, 205); durch Behandeln mit PCl_5 in aetherischer Lösung wird es in das isomere Monomethylbenzamid umgelagert $C_6H_5\overline{CH.O.N}CH_3 \rightarrow C_6H_5CO.NHCH_3$. Ueber einen isomeren **Benzaldoxim-N-methylaether**, F. 45—49°, dessen Hydrobromid aus α-Benzaldoxim, Brommethyl und Methylalkohol bei 85° entsteht, s. B. **29**, R. 866; A. **365**, 215.

Benzaldoxim-O-benzylaether $C_6H_5CH:NOCH_2C_6H_5$ tritt ebenfalls in 2 Modificationen, einer flüssigen und einer festen, F. 31°, auf. **p-Chlorbenzaldoxim-p-chlorbenzylaether**, F. 114°, und **p-Brombenzaldoxim-p-brombenzylaether**, F. 130°, s. B. **33**, 1975. Diese Substanzen sind nicht oder sehr schwer spaltbar in die Aldehyde und Hydroxylamine.

Benzaldoxim-N-benzylaether $C_6H_5\overline{CH.O.N}CH_2C_6H_5$, F. 82°, wird aus Isobenzaldoximnatrium mit Benzylchlorid, sowie aus β-Dibenzylhydroxylamin (S. 243) durch Oxydation erhalten. Kernsubstituirte Benzaldoxim-N-benzylaether werden durch Natriumaethylat in eigenthümlicher Weise umgelagert, entsprechend folgendem Schema (A. **298**, 187):

$$XC_6H_4\overline{CH.O.N}CH_2C_6H_5 \longrightarrow XC_6H_4CH_2\overline{N.O.C}HC_6H_5.$$

N-Phenylbenzaldoxim $C_6H_5CH\!<\!\begin{matrix} O \\ \dot{N}C_6H_5 \end{matrix}$, F. 109°, durch Vereinigung von Benzaldehyd und β-Phenylhydroxylamin (S. 80) (B. **27**, 1958; C. 1898 II, 80).

Antibenzaldoximacetat $C_6H_5CHNO(COCH_3)$, F. 15° (B. **27**, R. 599).

Benzaldoximsuperoxyd $C_6H_5CH:N.O.ON:CHC_6H_5$, F. 105° u. Z., entsteht durch Oxydation von Benzaldoxim mit Natriumhypochlorit oder Amylnitrit, sowie neben Benznitrolsäure (s. d.) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenylisonitromethan. Beim Erwärmen mit Chloroform erfährt es eine eigentümliche Umwandlung in *Dibenzenylazoxim* $C_6H_5C\!<\!\begin{matrix} N-C.C_6H_5 \\ O-\ddot{N} \end{matrix}$ (B. **39**, 2522).

Benzaldoxim-N-carbonamid $C_6H_5\overline{CH.O.N}.CONH_2$, F. 125°, aus Benzaldehyd und Hydroxylharnstoff (Bd. I). Zerfällt beim Erhitzen in α-Benzaldoxim, Benzonitril und Cyansäure (C. 1908 I, 948).

Benzaldoxim-O-essigsäure $C_6H_5CHN(OCH_2COOH)$, F. 98°, **N-derivat** $C_6H_5CH\!<\!\begin{matrix} NCH_2COOH \\ \dot{O} \end{matrix}$, F. 183° u. Z., werden aus Benzaldoximkalium mit Chloressigsäure gewonnen; die O-Säure giebt bei der Spaltung Glycolsäure, die N-Säure: Amidoxylessigsäure $(HO)NHCH_2COOH$ (B. **29**, R. 169).

Aehnliche Isomerieverhältnisse wie die Benzaldoxime zeigen viele substituirte Benzaldoxime, Ketoxime, die Benzildioxime u. a. m.

Benzalamidosulfosäure $C_6H_5CH{:}NSO_3H$, aus Benzaldehyd und Amidosulfonsäure (B. **25**, 472).

Substituirte Benzaldehyde verhalten sich gegen Oxydations- und Condensationsmittel wie der Benzaldehyd selbst, besonders bemerkenswerth ist die Bildung heterocyclischer Verbindungen aus o-Nitro- und aus o-Amidobenzaldehyd.

Halogensubstituirte Benzaldehyde entstehen aus halogensubstituirten Benzalchloriden mit Oxalsäure oder Schwefelsäure (A. **272**, 148) oder aus kernhalogensubstituirten Zimmtsäuren durch Oxydation:

o-Chlorbenzaldehyd	F. —4°,	Kp. 213°;	Oxim	F. 75°.
m-Chlorbenzaldehyd	» 17°,	» 213°;	»	» 70°.
p-Chlorbenzaldehyd	» 47°,	» 213°;	»	» 106°.
o-Brombenzaldehyd	» 21°,	**o-Jodbenzaldehyd**		» 37°.
p-Brombenzaldehyd	» 57°,	**p-Jodbenzaldehyd**		» 73°.

Di- und **Tetrachlorbenzaldehyde** s. B. **29**, 875.

o-, m-, **p-Jodosobenzaldehyd** $C_6H_4(JO)(CHO)$ und o-, m-, **p-Jodobenzaldehyd** $C_6H_4(JO_2)(CHO)$, sind von den entsprechenden Jodidchloriden aus erhalten worden (B. **29**, R. 774).

Nitrosubstituirte Benzaldehyde $NO_2C_6H_4CHO$. Löst man Benzaldehyd in Salpeter-Schwefelsäure, so entsteht hauptsächlich m-Nitrobenzaldehyd neben o-Nitrobenzaldehyd (B. **14**, 2803). o-Nitrobenzaldehyd wird durch Oxydation von o-Nitrobenzylalkohol (C. 1899 II, 950) oder von o-Nitrozimmtsäure bez. deren Ester (B. **17**, 121) erhalten. Er entsteht ferner aus o-Nitrotoluol durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure (C. 1907 I, 383) oder Mangansuperoxydsulfat $(SO_4)_2Mn$ (C. 1906 II, 1590), sowie neben seinem Oxim aus der Diquecksilberverbindung des o-Nitrotoluols durch Oxydation mit salpetriger Säure (C. 1908 II, 209). p-Nitrobenzaldehyd bildet sich bei der Oxydation von p-Nitrozimmtsäure (B. **14**, 2577), aus p-Nitrotoluol in Schwefelkohlenstoff mit CrO_2Cl_2 und Wasser (B. **19**, 1061), aus p-Nitrobenzylchlorid mit Wasser und Bleinitrat, aus p-Nitrobenzalchlorid mit Schwefelsäure; die Oxime von o- und p-Nitrobenzaldehyd werden aus o- und p-Nitrotoluol durch Einwirkung von Amylnitrit und Natriumaethylat gewonnen (C. 1899 II, 371; 1900 I, 886, 1273). In Form ihrer Acetate $C_6H_4(NO_2)CH(OCOCH_3)_2$ entstehen aus o- und p-Nitrobenzaldehyd durch Oxydation einer Lösung von o- und p-Nitrotoluol in Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure mit Chromsäure (A. **311**, 355).

o-Nitrobenzaldehyd	F. 46°;	Oxim F. 103° (α),	149° (β),	Hydrazon	F. 153°.
m-Nitrobenzaldehyd	» 58°;	» » 117° (α),	118° (β),	»	» 121°.
p-Nitrobenzaldehyd	» 107°;	» » 130° (α),	174° (β),	»	» 155°.

o- und p-Nitro-α- oder -antibenzaldoxime gehen durch Belichten ihrer Benzollösung in die stabileren β- oder -synaldoxime über (B. **36**, 4268).

Ueber das Verhalten der Nitrobenzaldehyde im Thierorganismus vgl. B. **25**, 2457. Durch Belichtung wird der o-Nitrobenzaldehyd in indifferenten Lösungsmitteln glatt in o-*Nitrosobenzoësäure* (S. 292) umgelagert. In alkoholischer Lösung erhält man die entsprechenden o-Nitrosobenzoësäureester, wobei als Zwischenproducte die Acetale des o-Nitrobenzaldehyds auftreten. Durch den Eintritt eines zweiten Substituenten in o-Stellung zur Aldehydgruppe wird die Acetalbildung und somit auch die Umlagerungsfähigkeit in o-Nitrosobenzoësäureester aufgehoben (Sterische Behinderung vgl. S. 271; A. **371**, 319). Mit Aldehyd und Aceton condensirt sich o-Nitrobenzaldehyd durch verdünnte Natronlauge zu o-*Nitrophenylmilchsäurealdehyd* und o-*Nitro*-

phenylmilchsäuremethylketon, die durch Natronlauge in Indigo übergeführt werden:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]CHO\\ [2]NO_2\end{cases}\begin{cases}\xrightarrow{CH_3CHO} C_6H_4\begin{cases}CH(OH).CH_2.CHO\\ NO_2\end{cases}\\ \xrightarrow{(CH_3)_2CO} C_6H_4\begin{cases}CH(OH).CH_2.CO.CH_3\\ NO_2\end{cases}\end{cases}\rightarrow C_6H_4\begin{cases}CO\\ NH\end{cases}\!\!>C:C<\!\!\begin{cases}CO\\ NH\end{cases}C_6H_4$$

Indigo.

5-**Nitro-2-chlorbenzaldehyd** $NO_2C_6H_3ClCHO$, F. 80°, Oxim, F. 147°, letzteres geht beim Kochen mit Alkali glatt in Nitrosalicylsäure über (B. **26**, 1253). 3-**Nitro-4-brombenzaldehyd** $NO_2C_6H_3BrCHO$, F. 103°; Oxim, F. 145° (B. **24**, 3775). 2-**Nitro-5-Chlor-** bez. **-Brombenzaldehyd**, F. 76° und 74°, durch Nitriren von m-Chlor- bez. m-Brombenzaldehyd (B. **38**, 2811).

2-**Nitro-4-Chlor-** bez. **-Brombenzaldehyd**, F. 67° und 98°, entstehen durch eine eigenartige Reaction aus 4-Amido-2-nitrobenzaldoxim beim Behandeln mit Ferrisulfat und conc. HCl bez. HBr (B. **37**, 1861).

2,4-**Dinitrobenzaldehyd** $(NO_2)_2[2,4]C_6H_3CHO$, F. 72°, wird durch Oxydation von 2,4-Dinitrobenzylanilin oder dessen Sulfosäure $(NO_2)_2C_6H_3CH_2NHC_6H_4SO_3H$, mit Permanganat oder Chromsäure erhalten, indem die zunächst entstehenden Schiff'schen Basen $(NO_2)_2C_6H_3CH:NC_6H_5$ der Spaltung durch Säure unterliegen; er entsteht ferner durch Spaltung seines Dimethylamidoanils $(NO_2)_2C_6H_3CH:NC_6H_4N(CH_3)_2$, welches man durch Einwirkung von p-Nitrosodimethylanilin auf 2,4-Dinitrotoluol (S. 75) erhält. Aus 2,4,6-Trinitrotoluol erhält man auf letzterem Wege den 2,4,6-**Trinitrobenzaldehyd** $(NO_2)_3[2,4,6]C_6H_2CHO$, F. 119°. Wie der o-Nitrobenzaldehyd in o-Nitrosobenzoësäure, so werden der o,p-Dinitro- und der sym. Trinitrobenzaldehyd durch Belichtung leicht in p-Nitro-o-nitroso- und Dinitro-o-nitrosobenzoësäure umgelagert (B. **35**, 2704; **36**, 959; C. 1902 II, 741).

Hydroxylamino-, Nitroso-, Azoxy- und Azobenzaldehyde: Durch electrolytische Reduction in Schwefelsäure, sowie durch Reduction mit Zinkstaub erhält man aus m- und p-Nitrobenzaldehyd in erster Phase Aldehydophenylhydroxylamine $CHO.C_6H_4NHOH$, welche sich jedoch sogleich mit noch unverändertem Nitroaldehyd zu Aldehydophenylnitro-n-benzaldoximen $NO_2C_6H_4CH\overset{\diagup NC_6H_4CHO}{\underset{\diagdown O}{}}$ verbinden. Auch der o-Nitrobenzaldehyd lässt sich zu dem sehr unbeständigen Hydroxylaminobenzaldehyd reduciren, der sich sehr leicht zu seinem inneren Anhydrid, dem Anthranil (S. 294) condensirt. In Form seiner Nitrosoverbindung $CHO.C_6H_4N(NO)OH$, F. 52,5°, erhält man den o-Hydroxylaminobenzaldehyd durch Reduction von o-Nitrobenzaldehyd mit Zinkstaub bei Gegenwart von Amylnitrit (B. **42**, 2574). Die gleiche Nitrosoverbindung entsteht auch aus dem Anthranil (s. o.) mit salpetriger Säure. Mit Alkalien liefert sie beständige Salze, während sie durch Säuren in ein Gemisch von diazotirtem o-Amidobenzaldehyd und o-**Nitrosobenzaldehyd** $CHO[1]C_6H_4[2]NO$, weisse Nadeln, F. 110°, umgewandelt wird (B. **42**, 2573). o-**Hydroxylaminobenzaldoxim** $HONH[2]C_6H_4CH:NOH$, F. 120°, bildet sich durch Reduction von o-Nitrobenzaldoxim. Dieses Oxim entsteht auch aus Anthranil (s. o.) mit Hydroxylamin und wird durch Behandlung mit Säuren in Anthranil zurückverwandelt, durch Luftoxydation geht es in das Oxim des 2-**Azoxybenzaldehyds** $ON_2(C_6H_4[2]CHO)_2$, F. 211°, über (B. **36**, 3654), F. des Aldehyds 119°; derselbe wird leichter durch Reduction von o-Nitrobenzaldehydacetal und Spaltung gewonnen (B. **39**, 4265). Ueber ein eigentümliches Reductionsproduct des o-Nitrobenzaldehyds, $C_{14}H_{12}N_2O_5$, F. 99°, das sich in seinen Reactionen wie eine Molecularverbindung von o-Nitro- und o-Hydroxylaminobenzaldehyd verhält, s. B. **39**, 4252. Durch weitere Reduction der m- und p-Nitrobenzaldoxim-n-aldehydophenylaether erhält man die entsprechenden

Derivate der Azoxybenzaldoxime, welche durch Eisenchlorid gespalten werden in die **Azoxybenzaldehyde** $ON_2(C_6H_4CHO)_2$, m- F. 129°, p- F. 190°, und **Nitrosobenzaldehyde** $NO.C_6H_4.CHO$. p-Azoxybenzaldehyd erhält man auch in Form seiner Anilinverbindung $ON_2(C_6H_4CH{:}NC_6H_5)_2$ aus p-Nitrobenzylanilin $NO_2C_6H_4CH_2NHC_6H_5$ durch Einwirkung von Kalilauge (vgl. auch B. **36**, 3469). Der p-Nitrosobenzaldehyd verbindet sich mit Anilin zum Anil des **p-Benzolazobenzaldehyds** $C_6H_5N{:}NC_6H_4CHO$, F. 120°, dessen Acetal auch durch Reduction eines Gemisches von Nitrobenzol und p-Nitrobenzaldehydacetal neben dem Acetal des **p-Azobenzaldehyds** $CHO.C_6H_4N{:}NC_6H_4CHO$, F. 238°, entsteht (B. **35**, 2434; **36**, 793; C. 1902 II, 195, 700; 1903 I, 147, 286). o- und m-**Azobenzaldehydacetal**, F. 144° und 150°, durch Reduction der Nitrobenzaldehydacetale mit Zinkstaub und Natronlauge (C. 1904 I, 1498). Das o-Azobenzaldehydacetal liefert beim Verseifen mit verd. SO_4H_2 *γ-Oxy-β-phenyl-indazol* $C_6H_4\langle{}^{C(OH)}_{N}\rangle NC_6H_5$ (C. 1907 I, 1575).

Amidobenzaldehyde $NH_2C_6H_4CHO$. Die o- und p-Verbindung wurden aus ihren Oximen, den Schwefelammonium-Reductionsproducten des o- und p-Nitrobenzaldoxims, mit Eisenchlorid erhalten (B. **15**, 2004; **16**, 1998). o-Amidobenzaldehyd entsteht auch durch Reduction von o-Nitrobenzaldehyd und von *Anthranil* (S. 294) mit Eisenvitriol und Ammoniak (B. **17**, 456), m-Amidobenzaldehyd durch Reduction von m-Nitrobenzaldehyd mit Zinn und Eisessig. Ein weiteres Verfahren zur Darstellung o- und p-amidirter Benzaldehyde besteht in der Einwirkung von Schwefelalkalien auf Nitrobenzylalkohole oder Abkömmlinge derselben; es findet dabei Reduction der Nitro- und Oxydation der Alkoholgruppe statt (C. 1900 I, 1084).

o-**Amidobenzaldehyd**, F. 39°; Oxim, F. 135° (B. **35**, 1330; **36**, 803).
m-**Amidobenzaldehyd**, gelb, amorph; » » 88°.
p-**Amidobenzaldehyd**, F. 70°; » » 124° (J. pr. Ch. [2] **56**, 97).

Zur Darstellung von Abkömmlingen der an sich unbeständigen Amidobenzaldehyde eignen sich besonders deren Acetylderivate: o- F. 71°, m- F. 84°, p- F. 161° (C. 1903 I, 775, 921).

p-Dimethyl- und **p-Diaethylamidobenzaldehyd**, F. 73° und 81°, entstehen auch aus den Condensationsproducten von Chloral und Dialkylanilin, z B. dem *p-Dimethylamidophenyl-trichloraethylalkohol* $(CH_3)_2NC_6H_4CH(OH).CCl_3$ mit alkoholischem Kali (B. **19**, 365). Der p-Dimethylamidobenzaldehyd condensirt sich mit Dimethylanilin zu *Hexamethylleukanilin* (s. Triphenylmethanfarbstoffe). Weitere Condensationsproducte des p-Dimethylamidobenzaldehyds s. B. **35**, 3569.

Tetramethyl-2,4-diamidobenzaldehyd F. 8°, $Kp._{14}$ 203°, aus Tetramethyl-m-phenylendiamin und Chloral (B. **41**, 91).

Der o-Amidobenzaldehyd lässt sich in conc. Salzsäure leicht diazotiren; behandelt man das Diazoniumsalz mit Stickstoffnatrium, so entsteht **o-Azidobenzaldehyd** $\overset{N}{\underset{N}{\vdots}}\!\!/N[2]C_6H_4CHO$, F. 37°. Dieser Körper entsteht auch durch eine eigentümliche Umlagerung des beim Diazotiren von o-Amidobenzaldoxim sich bildenden **o-Diazobenzaldoximanhydrids**, *Indiazonoxims* $N{:}N[2]C_6H_4C{:}NOH$, F. 160°, beim Erwärmen mit Wasser oder Behandeln mit kalter Lauge. Dieselben Reactionen sind mit Dimethyl-, Dichlor- und Dibrom-o-amidobenzaldehyd durchgeführt worden. Der o-Azidobenzaldehyd verliert beim Erhitzen für sich oder mit Wasser Stickstoff und geht in *Anthranil* (vgl. S. 294) über. Aehnlich verhält sich das o-**Azidobenzaldoxim**

$N_3[2]C_6H_4CH:NOH$, F. 103°, welches beim Kochen mit Natronlauge *n-Oxyindazol* liefert (B. **35**, 1885):

$$C_6H_4\langle{}^{N-}_{\dot{C}H}\rangle NOH \longleftarrow C_6H_4\langle{}^{N_3}_{CH:NOH} \longleftarrow C_6H_4\langle{}^{N_3}_{CHO} \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{N-}_{\dot{C}H}\rangle O.$$

n-Oxyindazol Anthranil (?)

Heteroringbildungen des o-Amidobenzaldehyds. Mit Substanzen, die eine $CH_2.CO$-Gruppe enthalten, vereinigt sich der o-Amidobenzaldehyd besonders leicht bei Gegenwart von verdünnter Natronlauge unter Wasserabspaltung und Bildung von Chinolinabkömmlingen. o-Amidobenzaldehyd giebt mit Acetaldehyd: *Chinolin;* mit Aceton: *Chinaldin;* mit Malonsäure: *β-Carbostyrilcarbonsäure* (B. **25**, 1752). Mit Harnstoff vereinigt sich o-Amidobenzaldehyd zu *Chinazolon* (B. **28**, 1037). Durch alkoholisches Ammoniak werden die Acidyl-o-amidobenzaldehyde in *Chinazoline* umgewandelt:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]CHO\\ [2]NH_2\end{cases} \begin{cases} \xrightarrow{CH_3CHO} C_6H_4\begin{cases}CH{=}CH\\ N{=}\dot{C}H\end{cases} & \text{Chinolin}\\ \xrightarrow{(CH_3)_2CO} C_6H_4\begin{cases}CH{=}CH\\ N{=}\dot{C}{-}CH_3\end{cases} & \text{Chinaldin}\\ \xrightarrow{CH_2(CO_2H)_2} C_6H_4\begin{cases}CH{=}C{-}COOH\\ N{-}{=}\dot{C}(OH)\end{cases} & \beta\text{-Carbostyrilcarbonsäure}\\ \xrightarrow{CO(NH_2)_2} C_6H_4\begin{cases}CH{=}N\\ NH{-}\dot{C}O\end{cases} & \text{Chinazolon}\end{cases}$$

$$C_6H_4\begin{cases}[1]CHO\\ [2]NH.CO.CH_3\end{cases} \xrightarrow{NH_3} C_6H_4\begin{cases}CH{=}N\\ N{=}\dot{C}.CH_3\end{cases} \quad \begin{matrix}\text{Phen-}\beta\text{-methylmetadiazin}\\ \alpha\text{-Methylchinazolin.}\end{matrix}$$

Ueber Condensation des o-Amidobenzaldehyds mittelst Chlorzink zu Anhydro-o-amidobenzaldehyd $(C_7H_6N)_x$ s. B. **31**, 658.

Benzaldehyd-m-sulfosäure $SO_3H.C_6H_4CHO$, weisse zerfliessliche Krystalle (B. **24**, 791). **Benzaldehyd-o-sulfosäure** erhält man aus o-Chlorbenzaldehyd mit Natriumsulfit, sowie durch Oxydation von o_2-Stilbendisulfosäure. Chlorid, F. 114°, giebt mit NH_3 und darauffolgender Luftoxydation *Saccharin* (S. 305) (C. 1898 I, 540; 1901 I, 806). Benzaldehydmono- und -disulfosäuren entstehen auch durch Oxydation der Toluolsulfosäuren mit MnO_2 bei Gegenwart rauchender Schwefelsäure (C. 1904 II, 1269).

3. Aromatische Monoketone.

Die Oxydationsproducte der secundären Phenylparaffinalkohole sind gemischte Ketone, in denen die CO-Gruppe mit einem aromatischen und einem aliphatischem Kohlenwasserstoffrest vereinigt ist. Ketone, in denen zwei Benzolreste durch die CO-Gruppe verbunden sind, wie im Benzophenon oder Diphenylketon, werden später im Anschluss an die entsprechenden Kohlenwasserstoffe, wie Diphenylmethan, abgehandelt.

Bildungsweisen. Die gemischten aromatisch-aliphatischen Ketone entstehen meist nach denselben Reactionen, nach denen man die aliphatischen Ketone erhält (s. Bd. I): 1. Aus secundären Alkoholen, wie Phenylmethylcarbinol, durch Oxydation.

2a. Aus den disecundären und secundär-tertiären Phenylaethylenglycolen und Aethylenoxyden durch Erhitzen mit verdünnten Säuren oder für sich (C. 1905 II, 1628; 1907 I, 1577):

$$C_6H_5CH(OH).CH(OH)CH_3 \longrightarrow C_6H_5CH_2.CO.CH_3 \longleftarrow C_6H_5\overline{CH.O.CH}.CH_3.$$

2b. Aus den Jodhydrinen einiger Olefinbenzole beim Behandeln mit NO_3Ag oder HgO, unter Wanderung der Phenylgruppe (vgl. S. 247):

$$\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\!\!>C(OH).CHJ.CH_3 \longrightarrow CH_3.CO.CH\!<\!\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}.$$

3. Aus Phenylacetylen mit Schwefelsäure: $C_6H_5C{:}CH \longrightarrow C_6H_5COCH_3$.

Kernsynthetisch: 4. Durch Destillation eines Gemenges der Calciumsalze einer aromatischen Monocarbonsäure und einer Fettsäure; vgl. auch C. 1910 I, 1008.

5. Aus Säurechloriden mit Zinkalkylen (A. **118**, 20).

6. Durch Einwirkung von Alkylmagnesiumjodiden auf aromatische Nitrile entstehen Additionsproducte, die bei Zersetzung mit Mineralsäuren aromatische Ketone ergeben (C. 1902 I, 299):

$$C_6H_5C{\equiv}N + CH_3MgJ \longrightarrow C_6H_5C\!\!<\!\begin{matrix}CH_3\\NMgJ\end{matrix} \dashrightarrow C_6H_5COCH_3.$$

Benzonitriloxyd $C_6H_5.C\!\!<\!\begin{matrix}N\\O\end{matrix}$ liefert mit Alkylmagnesiumhaloïden Ketoxime (B. **40**, 1672).

7. Aus Benzolen durch Einwirkung von Fettsäurechloriden und Aluminiumchlorid oder Eisenchlorid, wobei sich zunächst additionelle Verbindungen der letzteren mit den Säurechloriden z. B. $(CH_3COCl)AlCl_3$ bilden, welche dann mit den Kohlenwasserstoffen reagiren (B. **33**, 815; C. 1900 II, 188; 1901 I, 1263).

8. Aus den durch Condensation von aromatischen Aldehyden oder Ketonen mit α-Chlorpropionsäureester und Natriumaethylat leicht synthetisch darstellbaren Arylglycidsäuren (s. d.) durch Erhitzen (C. 1906 I, 669):

$$C_6H_5COCH_3 \longrightarrow C_6H_5(CH_3)\overline{C.O\,C}HCOOH \longrightarrow C_6H_5(CH_3)CHCO.CH_3.$$

9. Aus Aldehyden mit Diazomethan (B. **40**, 479).

10. In den Alkylphenylketonen können die der Carboxylgruppe benachbarten Wasserstoffatome durch Einwirkung von Natriumamid und Halogenalkylen durch Alkyle ersetzt werden (C. 1909 I, 647; II, 600):

$$C_6H_5COCH_2CH_3 \xrightarrow[NaNH_2]{C_2H_5J} C_6H_5CO.C(C_2H_5)_2CH_3.$$

11. Durch Spaltung von β-Ketoncarbonsäuren, z. B. Mono- und Dialkylbenzoylessigsäuren (B. **16**, 2131) mit alkoholischem Kali.

12. Schliesslich entstehen acidylirte Benzole durch intramoleculare Umlagerung beim Erhitzen der Alkylaether von Phenylolefinalkoholen, die man durch Destillation der Orthoaether des Acetophenons gewinnt; man kann also auf diese Weise aus dem Acetophenon die homologen Acidylbenzole aufbauen (B. **29**, 2931):

$$C_6H_5CO.CH_3 \rightarrow C_6H_5C(OCH_3)_2.CH_3 \rightarrow C_6H_5C(OCH_3){:}CH_2 \rightarrow C_6H_5CO.CH_2.CH_3.$$

Acetophenon und höhere Ketone finden sich in dem sog. Schwerbenzolöl des Steinkohlenteers (B. **36**, 754).

Eigenschaften und Verhalten. Die gemischten aromatisch-aliphatischen Ketone sind farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeiten, die nicht unangenehm riechen. 1. Durch Reduction gehen sie in secundäre Alkohole oder die entsprechenden Alkylbenzole über (C. 1905 I, 29).

2. Durch Oxydation a) mit Chromsäuremischung geben die Ketone C_6H_5COR durch Abspaltung des Alkyls: Benzoësäure, b) mit Kaliumper-

manganat α-Ketoncarbonsäuren (B. **23**, R. 640; **24**, 3543; **26**, R. 191). 3. Durch Erhitzen mit gelbem Schwefelammonium werden aus Phenylalkylketonen eigenthümlicher Weise Säuren und Säureamide von gleicher Kohlenstoffatomzahl gebildet (J. pr. Ch. [2] **81**, 74, 382):

$$C_6H_5COCH_2CH_3 \longrightarrow \begin{cases} \longrightarrow C_6H_5CH_2CH_2CO_2H \\ \longrightarrow C_6H_5CH_2CH_2CONH_2. \end{cases}$$

Mit wachsender Kohlenstoffatomzahl der Seitenkette nimmt die Ausbeute an Carbonsäuren ab, so dass sie beim Phenylheptylketon nicht mehr eintritt.

4. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure entstehen aus Acetylbenzolen Benzolsulfosäuren (B. **19**, 2623).

5. Diejenigen Ketone, bei denen die CO-Gruppe an dem Benzolring steht, verbinden sich nicht mit Alkalibisulfiten. 6. Mit Hydroxylamin bilden die Phenylalkylketone, wie es scheint, im Gegensatz zum Benzaldehyd, nur je ein Oxim (vgl. *Benzophenone*); 7. Mit Phenylhydrazin geben sie Phenylhydrazone. 8. Mit Phosphorsäure und Arsensäure bilden besonders die Arylmethylketone krystallinische Verbindungen, von denen einige beim Erhitzen unter Abspaltung der Ketogruppe die Kohlenwasserstoffe regeneriren (B. **32**, 1549; **35**, 2313). 9. Durch Erhitzen mit Natriumamid in Benzollösung zerfallen die Trialkylacetophenone in Benzol und die Amide der betreffenden Trialkylessigsäuren (C. 1909 I, 912; II, 600):

$$C_6H_5CO.C(CH_3)_3 \xrightarrow{NaNH_2} C_6H_6 + NH_2CO.C(CH_3)_3.$$

Acetophenon, *Phenylmethylketon*, *Acetylbenzol* $C_6H_5COCH_3$, F. 20°, Kp. 202°, krystallisirt in grossen Blättern und findet unter dem Namen *Hypnon* als Hypnoticum Verwendung. Es entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen 1. aus Phenylmethylcarbinol, 2. aus Phenylacetylen, 3. aus benzoësaurem und essigsaurem Calcium, 4. aus Benzoylchlorid und Zinkmethyl, 5. aus Benzol, Acetylchlorid und Aluminiumchlorid, 6. aus Benzaldehyd und Diazomethan, 7. aus Benzoylacetessigester $C_6H_5CO.CH(COCH_3).COOC_2H_5$ und Benzoylessigester. Die Reactionen 3. und 5. dienen als Darstellungsmethoden.

Acetophenon wird leicht zu Phenylmethylcarbinol reducirt und mit Chromsäure zu Benzoësäure, mit Kaliumpermanganat zu Phenylglyoxylsäure oxydirt.

Acetophenon ist wie das Aceton in zahlreiche kernsynthetische Reactionen eingeführt worden, von denen hier einige der einfachsten zu erwähnen sind. Es lässt sich zu *Dypnon* $C_6H_5COCH:C(CH_3)C_6H_5$ (C. 1903 I, 521) und zu [1,3,5]-*Triphenylbenzol* condensiren (vgl. C. 1900 II, 255), zwei Substanzen, die zu Acetophenon in demselben Verhältnis stehen, wie Mesityloxyd und Mesitylen zu Aceton. Ebenso vermag sich Acetophenon mit Benzaldehyd in verschiedenen Verhältnissen zu condensiren unter Bildung von Benzalacetophenon, Benzaldiacetophenon und Dibenzaltriacetophenon (B. **29**, 1488).

Mit Blausäure vereinigt sich Acetophenon zu dem Nitril der α-Phenylmilchsäure. Chlor substituirt bei höherer Temperatur die Methylgruppe, PCl_5 den Ketosauerstoff unter Bildung von **Acetophenonchlorid** (A. **217**, 105). Mit Amylnitrit und Natriumaethylat giebt Acetophenon das *Isonitrosoacetophenon*, das bei dem *Phenylglyoxal* abgehandelt wird. Mit Ammoniak reagirt das Acetophenon wie die höheren aliphatischen Ketone unter Bildung von **Acetophenonammoniak** $(C_6H_5(CH_3)C)_3N_2$, F. 115° (C. 1907 I, 809).

Orthoaether des Acetophenons wie **Acetophenonorthoaethylaether** $C_6H_5C(OC_2H_5)_2CH_3$, Kp.$_{17}$ 107°, werden aus Acetophenon und Orthoameisensäureestern gewonnen (B. **40**, 3908). Sie liefern beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck oder besser durch Einwirkung von Säurechloriden und Pyridin (B. **31**, 1019) unter Alkoholabspaltung Alkylaether von Phenylolefinalkoholen. Mit Anilinen geben sie Anile wie: **Acetophenonanil** $C_6H_5C:(NC_6H_5)CH_3$, F. 41°, Kp. 310°. **Acetophenonaethylmercaptol** $C_6H_5C(SC_2H_5)_2CH_3$ wird durch Permanganat in der Kälte zu dem Disulfon $C_6H_5C(SO_2C_2H_5)_2CH_3$, F. 120°, oxydirt (B. **35**, 2343).

Acetophenonoxim $C_6H_5C:(N.OH)CH_3$, F. 59°, ist nur in einer Modification bekannt (B. **24**, 3482). Durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure oder Salzsäure in Eisessiglösung erfährt es, wie Beckmann entdeckte, eine merkwürdige intramoleculare Atomverschiebung (Beckmann'sche Umlagerung, B. **20**, 2580; **23**, 2746), indem es in Acetanilid $C_6H_5.NHCOCH_3$ (S. 97) übergeht. Diese Reaction zeigen auch andere Ketoxime: sie wurde zur Bestimmung der Lage der doppelten Bindung in höheren Olefinmonocarbonsäuren (s. Bd. I) und zur Spaltung von Ringketonen verwendet.

Acetophenonphenylhydrazon, F. 105°.

Homologe des Acetophenons. Die zahlreichen Homologen des Acetophenons kann man in zwei Gruppen eintheilen: A. Ketone, deren CO-Gruppe am Benzolring steht: acidylirte Benzole. B. Ketone, deren CO-Gruppe nicht unmittelbar am Benzolring steht: phenylirte Fettketone.

A. **Acidylirte Benzole** sind besonders nach den allgemeinen Bildungsweisen 4., 6., 7., 10., 11. und 12. (S. 259) dargestellt worden.

Benzoylirte Paraffine:

Propiophenon	$C_6H_5COCH_2CH_3$	Kp. 210° [1]).
Butyrophenon	$C_6H_5CO(CH_2)_2CH_3$	» 222°.
Valerophenon	$C_6H_5CO(CH_2)_3CH_3$	» 237°.
Isovalerophenon	$C_6H_5CO.CH_2CH(CH_3)_2$	» 230°.
Tert. Butylphenylketon	$C_6H_5CO.CH(CH_3)_3$	» 220° [2]).
Capronophenon	$C_6H_5CO(CH_2)_4CH_3$	Kp.$_{14}$ 133° [3]).
Isoamylphenylketon	$C_6H_5COCH_2.CH_2CH(CH_3)_2$	Kp. 240°.
Diaethylacetophenon	$C_6H_5COCH(C_2H_5)_2$	» 230° [4]).
Aethyldimethylacetophenon	$C_6H_5COC(CH_3)_2C_2H_5$	Kp.$_{10}$ 112° [4]).
Hexylphenylketon	$C_6H_5CO(CH_2)_5CH_3$	Kp.$_{15}$ 155°.
Propyldimethylacetophenon	$C_6H_5COC(CH_3)_2C_3H_7$	Kp.$_{10}$ 122° [4]).
Triaethylacetophenon	$C_6H_5COC(C_2H_5)_3$	Kp.$_{10}$ 145° [4]).
Lauroylbenzol	$C_6H_5CO(CH_2)_{10}CH_3$	F. 47° [5]).
Palmitylbenzol	$C_6H_5CO(CH_2)_{14}CH_3$	» 59°.

Litteratur: [1]) B. **26**, 1427; **35**, 1073; [2]) A. **310**, 318; [3]) B. **40**, 1601; [4]) C. 1909 I, 647; [5]) B. **28**, R. 648.

Benzoyltrimethylen $C_6H_5CO.CH\langle{}^{CH_2}_{CH_2}$, Kp. 239°, aus 1,1-Benzoyltrimethylencarbonsäure beim Erhitzen auf 200°. Oxim, F. 88°.

Benzoyltetramethylen $C_6H_5COCH\langle{}^{CH_2}_{CH_2}\rangle CH_2$, Kp. 258° (B. **25**, R. 372), aus Tetramethylencarbonsäurechlorid (S. 12).

Kernacidylirte Alkylbenzole, homobenzoylirte Paraffine:

p-Acetyltoluol $CH_3CO[4].C_6H_4[1].CH_3$ Kp. 224°.
1-**Acetyl**-3,4-(o-)**xylol** . . . . . . » 246°.
1-**Acetyl**-2,4-(m-)**xylol** . . . . . . » 247°.
Acetyl-p-xylol . . . . » 224°.
Acetyl-mesitylen . . . . » 235° (B. **24**, 3542).
1-**Acetyl**-2,4,5,6-**durol** . . . F. 73° » 260° (B. **29**, 847).

Das p-Acetyltoluol entsteht auch aus Cymol mit conc. Salpetersäure (S. 60), Acetyl-3,4-(o-)xylol aus Campher mit conc. Schwefelsäure (B. **26**, R. 415).

B. **Phenylirte Fettketone** wurden nach Methode 2., 4., 5., 6., 8. und 11. (S. 259) bereitet:

Phenylaceton, *Benzylmethylketon* $C_6H_5CH_2CO.CH_3$, F. 27°, Kp. 215° (A. **291**, 285; **324**, 146).
Benzylaethylketon . $C_6H_5CH_2.CO.CH_2CH_3$ . . . Kp. 226°.
Benzylaceton. . . $C_6H_5CH_2.CH_2CO.CH_3$ . . . » 235° (B. **14**, 889).
Methylphenylaceton $C_6H_5(CH_3)CH.COCH_3$ . . Kp.$_{20}$ 103° (C. 1906 I, 22).

Benzylpropylketon $C_6H_5CH_2COCH_2CH_2CH_3$, Kp. 240°, aus Benzylcyanid mit Propylmagnesiumjodid etc. (C. 1902 I, 299).

Benzylmethylaethylketon $C_6H_5CH_2CH_2COCH_2CH_3$, Kp. 251°, aus α-Benzylidenmethylaethylketon durch Reduction oder durch Destillation von hydrozimmtsaurem und propionsaurem Kalk (B. **35**, 971).

Substituirte Acetophenone: Halogensubstituirte Acetophenone. Die in der Methylgruppe halogensubstituirten Acetophenone werden im Anschluss an die entsprechenden sauerstoffhaltigen Verbindungen abgehandelt: *Benzoylcarbinol* (s. d.), *Phenylglyoxal* (s. d.) und *Phenylglyoxylsäure* (s. d.). p-Halogenacetophenone, wie $Cl.C_6H_4.COCH_3$, werden aus Halogenbenzolen und Acetylchlorid mit Aluminiumchlorid erhalten (B. **18**, R. 502; **24**, 997, 3766; C. 1899 I, 526; 1908 I, 720).

p-**Chloracetophenon**, *Acetyl*-p-*chlorbenzol*, F. 20°, Kp. 230°.
p-**Bromacetophenon**, *Acetyl*-p-*brombenzol*, » 51°.
p-**Jodacetophenon**, *Acetyl*-p-*jodbenzol* . . » 83°.

Jodidchloride und Jodosoverbindungen vom p-Jodacetophenon s. C. 1907 I, 244, 1198.

Nitrosubstituirte Acetophenone. Löst man Acetophenon in conc. Salpetersäure, so entsteht in der Kälte vorwiegend m-Nitroacetophenon, bei 30—40° mehr o-Nitroacetophenon (B. **18**, 2238). Die drei isomeren Nitroacetophenone $NO_2.C_6H_4.CO.CH_3$ oder Acetylnitrobenzole erhält man aus den drei *Nitrobenzoylacetessigestern* (s. d.) (A. **221**, 323). Das p-Nitroacetophenon bildet sich auch aus p-*Nitrophenylpropiolsäure* (s. d.) durch conc. Schwefelsäure, indem das zunächst entstehende *Nitrophenylacetylen* Wasser anlagert (A. **212**, 160) (s. Bildungsweise 3, S. 259).

o-**Nitroacetophenon**, Kp.$_{16}$ 159°, Oxim, F. 115° (C. 1902 I, 472).
m-**Nitroacetophenon**, F. 81°, » » 131° (B. **37**, 3542).
p-**Nitroacetophenon**, » 80°.

o-Nitroacetophenonoxim entsteht auch aus o-Nitroaethylbenzol $NO_2C_6H_4CH_2CH_3$ mit Amylnitrit und Natriumaethylat (vgl. Nitrobenzaldoxime S. 255 und C. 1900 II, 458).

m-**Dinitroacetophenon**, F. 83°, wird aus Dinitrobenzoylacetessigester mit Schwefelsäure bereitet (J. pr. Ch. [2] **65**, 290).

o-Nitroacetophenon wird durch gelinde Reduction mit Zinkstaub und Salmiak oder Zinn und Essigsäure in **o-Hydroxylaminoacetophenonanhydrid** oder **c-Methylanthranil** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(CH_3)\\ N\end{matrix}\right\rangle O$, Kp.$_{10}$ 111°, ein farbloses, mit H_2O-Dämpfen leicht flüchtiges Oel, übergeführt, welches als Analogon des Anthranils (S. 295) anzusehen ist; es bildet wie dieses mit Sublimat eine Doppelverbindung, durch weitere Reduction geht es in Amidoacetophenon über; durch Erhitzen unter gewöhnlichem Druck wird es in *Indoxyl* umgelagert bez. in *Indigo* verwandelt (s. Indigosynthesen u. B. **36**, 1611).

m-Hydroxylamino-, Azoxy- und Azo-acetophenon s. B. **36**, 1618; C. 1903 II, 112.

Amidosubstituirte Acetophenone. o-, m- und p-Amidoacetophenon $NH_2C_6H_4COCH_3$, entstehen durch Reduction der Nitroacetophenone (A. **221**. 326). Das o-Amidoacetophenon wurde auch aus *o-Amidophenylpropiolsäure* (s. d.) durch Kochen mit Wasser (B. **15**, 2153) und aus *o-Amidophenylacetylen* mit conc. Schwefelsäure (B. **17**, 964), ferner in geringer Menge neben p-Amidoacetophenon beim Kochen von Anilin mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink erhalten (B. **18**, 2688):

o-Amidoacetophenon, Kp.$_{17}$ 135°, süsslich riechendes Oel (B. **32**, 3232).
m-Amidoacetophenon, F. 99° (B. **34**, 3522).
p-Amidoacetophenon, » 106°, Oxim, F. 147° (B. **20**, 512).

Eine wässerige Lösung von o-Amidoacetophenonchlorhydrat färbt einen Fichtenspahn intensiv orangerot.

o-, m-, p-Acetylamidoacetophenon $CH_3CONHC_6H_4COCH_3$, F. 77°, 129°, 167°; p-Acetylamidoacetophenon entsteht auch aus Diacetanilid durch Umlagerung beim Erhitzen mit Salzsäure oder Chlorzink (C. 1903 I, 832).

Heteroringbildungen aromatischer o-Amidoketone. 1. Erwärmt man o-Amidoacetophenon mit Aceton und Natronlauge, so entsteht *Dimethylchinolin* (B. **19**, 1037). 2. o-Acetylamidoacetophenon wird durch Natronlauge zu *α-Methyl-γ-oxy-* und *α-Oxy-γ-methylchinolin* condensirt (B. **32**, 3228). Aus 3. Phenylaceton (S. 262) und 4. Benzylaceton werden beim Nitriren ölige Nitroverbindungen erhalten, die bei der Reduction in *β-Methyldihydroketol* und in *Tetrahydrochinaldin* (B. **14**, 889) übergehen, indem die zunächst entstandenen o-Amidoverbindungen (vielleicht die o-Amidoalkohole) intramoleculare Anhydridbildung erleiden:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]COCH_3\\ [2]NH_2\end{matrix}\right. + \begin{matrix}CH_3\\ \dot{C}O.CH_3\end{matrix} \xrightarrow{NaOH} C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(CH_3)=CH\\ N=\!=\!=\dot{C}.CH_3\end{matrix}\right. \quad \text{Dimethylchinolin}$$

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(OH):CH\\ N=\!=\!=\dot{C}CH_3\end{matrix}\right. \longleftarrow C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]COCH_3\\ [2]NH\,COCH_3\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(CH_3):CH\\ N=\!=\!=\dot{C}(OH)\end{matrix}\right.$$

$$C_6H_5CH_2COCH_3 \longrightarrow \left(C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_2COCH_3\\ [2]NH_2\end{matrix}\right.\right) \dashrightarrow C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2\\ NH\end{matrix}\right\rangle CHCH_3 \quad \text{Dihydro-}\beta\text{-methylindol}$$

$$C_6H_5CH_2CH_2COCH_3 \dashrightarrow \left(C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_2CH_2COCH_3\\ [2]NH_2\end{matrix}\right.\right) \dashrightarrow C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ NH-\dot{C}HCH_3\end{matrix}\right. \quad \text{Tetrahydrochinaldin.}$$

4. Aromatische Monocarbonsäuren.

Ersetzt man den Wasserstoff im Benzol und seinen Homologen durch die Carboxylgruppe, so erhält man die aromatischen Carbonsäuren, bei denen die Carboxylgruppe entweder wie bei den Benzolcarbonsäuren, unmittelbar mit dem Benzolring verbunden ist oder Wasserstoff in einer Alkylseitenkette vertritt:

$C_6H_5CO_2H$	$C_6H_4(CO_2H)_2$	$C_6H_3(CO_2H)_3$ . .	$C_6(CO_2H)_6$
Benzoësäure	Phtalsäuren	Benzoltricarbonsäuren	Mellithsäure
$CH_3C_6H_4CO_2H$	$(CH_3)_2C_6H_3CO_2H$	$C_6H_5CH_2CO_2H$	$C_6H_5CH_2CH_2CO_2H$
Toluylsäuren	Xylylsäuren	α-Toluylsäure	Hydrozimmtsäure
		Phenylessigsäure	β-Phenylpropionsre.

Im Anschluss an die einwertigen aromatischen Alkohole sind zunächst nur die Monocarbonsäuren abzuhandeln.

Allgemeine Bildungsweisen. 1. Während man die aliphatischen Monocarbonsäuren oder Paraffinmonocarbonsäuren nicht durch Oxydation der Paraffine darstellen kann, erhält man leicht aromatische Carbonsäuren aus den homologen Benzolkohlenwasserstoffen durch Oxydation der Seitenketten zu Carboxylgruppen. Die Bedeutung dieser Reaction für die Ermittelung der Constitution der Alkylbenzole wurde schon S. 37 erörtert. Die geeignetsten Oxydationsmittel sind Chromsäure, verdünnte Salpetersäure, Permanganate und Ferridcyankalium.

a) Oxydation mit Chromsäure. Von aromatischen Verbindungen mit zwei kohlenstoffhaltigen Seitenketten werden durch Chromsäure nur die Para- und Metaisomeren, erstere leichter als die letzteren, zu Carbonsäuren oxydirt, während die Orthoderivate nicht angegriffen oder völlig verbrannt werden (S. 55). Bei substituirten Alkylbenzolen wird die Oxydation einer Alkylgruppe mit Chromsäure durch eine in o-Stellung zu der Alkylgruppe stehende negative Gruppe verhindert (B. **15**, 1021). Man führt die Oxydationen entweder mit freier Chromsäure in Eisessig aus, oder mit einem Gemisch von Kaliumdichromat (3 Th.) und Schwefelsäure (3 Th.), die mit 2—3 Volum Wasser verdünnt ist.

b) Oxydation mit Salpetersäure. Um die nitrirende Wirkung der Salpetersäure möglichst zu vermeiden, verdünnt man sie mit 3 Theilen Wasser und kocht damit den zu oxydirenden Kohlenwasserstoff; es entstehen dann nach Konowaloff (S. 239) zunächst Phenylnitroparaffine, die weiter zu den Carbonsäuren oxydirt werden. Zur Beseitigung der stets nebenbei gebildeten Nitrosäuren behandelt man die rohen Carbonsäuren mit Zinn und conc. Salzsäure, wodurch die Nitrosäuren in Amidosäuren verwandelt werden, die sich in Salzsäure lösen.

Bei Kohlenwasserstoffen mit verschiedenen Alkylseitenketten oxydiren Chromsäure und Salpetersäure gewöhnlich zunächst das höhere Radical, auch erhält man unter Umständen Ketone als Zwischenproduct (vgl. Cymol S. 60).

c) Die Oxydation mit Kalium- oder Calciumpermanganat (B. **36**, 1797) findet zuweilen schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, wobei auch die Orthodiderivate der Oxydation unterliegen, ohne dass eine völlige Zerstörung des Benzolkernes stattfindet.

d) Durch Ferridcyankalium wird Methyl zu Carboxyl oxydirt, wenn eine Nitrogruppe sich zur Methylgruppe in Orthostellung befindet, nicht aber wenn sie in Metastellung steht (B. **22**, R. 501).

2. Durch Oxydation der entsprechenden primären aromatischen Alkohole und Aldehyde.

3. Aus ungesättigten Monocarbonsäuren durch Addition von Wasserstoff. Aus Zimmtsäure entsteht Hydrozimmtsäure.

4. Aus phenylirten Oxyfettsäuren und halogensubstituirten aromatischen Säuren und Ketoncarbonsäuren durch Reduction.

5. Aus den Phenylalkylketonen entstehen durch Erhitzen mit $(NH_4)_2S$, Säuren und Säureamide von gleicher Kohlenstoffatomzahl (S. 269).

1. $C_6H_5.CH_3 \xrightarrow{3O} C_6H_5COOH$
2. $C_6H_5.CH_2OH \longrightarrow C_6H_5CHO \longrightarrow C_6H_5COOH$
3. $C_6H_5.CH{=}CH.COOH \xrightarrow{2H} C_6H_5CH_2.CH_2.COOH$
4. $C_6H_5.CH(OH).COOH \xrightarrow{2HJ} C_6H_5CH_2.COOH$
   $C_6H_5.CO.CO_2H \xrightarrow{4HJ} C_6H_5CH_2.COOH$
   $C_6H_5.CHCl.COOH \xrightarrow{2H} C_6H_5CH_2COOH$
5. $C_6H_5.CO.CH_2.CH_3 \xrightarrow{(NH_4)_2S} C_6H_5CH_2.CH_2.COOH.$

Kernsynthetische Reactionen. 6a. Einwirkung von CO_2 auf Arylmagnesiumhaloïde (S. 171), aus Phenylmagnesiumjodid entsteht Benzoësäure, aus Benzylmagnesiumchlorid Phenylessigsäure, 6b. oder von Natrium und CO_2 auf Brombenzole (Kekulé).

7. Einwirkung von Natrium und Chlorkohlensäureester auf bromirte Kohlenwasserstoffe (Würtz).

8. Schmelzen der Salze der Sulfosäuren mit Natriumformiat.

9. Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf Benzole bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, wobei Säurechloride erhalten werden.

10. Einwirkung a) von Harnstoffchloriden auf Benzole, bei Gegenwart von Aluminiumchlorid: es entstehen Säureamide. Man kann bei dieser Reaction die Harnstoffchloride ersetzen b) durch Cyanursäure oder nascirende Cyansäure und Salzsäure (B. **32**, 1116); c) mit Phenylcyanat entstehen Anilide; d) mit Phenylsenföl: Thioanilide (J. pr. Ch. [2] **59**, 572).

11. Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid auf aliphatische Lactone oder Olefincarbonsäuren (C. 1908 II, 1100).

12. Durch Synthese der Säurenitrile a) aus den Salzen der Sulfosäuren durch Schmelzen mit Cyankalium, b) aus Phenylalkylchloriden mit Cyankalium, c) aus den Bromnitrobenzolen durch Erhitzen mit Cyankalium, d) aus den Diazosalzen mit Cyankalium und Kupfervitriol, e) aus den Isonitrilen durch Erhitzen für sich. Durch Erhitzen mit Mineralsäuren oder Alkalien werden die Nitrile in die Carbonsäuren umgewandelt.

Kernsynthesen:

6. $C_6H_5MgJ + CO_2 \longrightarrow C_6H_5COOMgJ$
7. $C_6H_5Br + ClCO_2C_2H_5 + 2Na \longrightarrow C_6H_5COOC_2H_5 + NaCl + NaBr$
8. $C_6H_5SO_3Na + HCOONa \longrightarrow C_6H_5COONa + HSO_3Na$
9. $C_6H_6 + COCl_2 \xrightarrow{Al_2Cl_6} C_6H_5COCl + HCl$

10a. $C_6H_6 + Cl.CONH_2 \xrightarrow{Al_2Cl_6} C_6H_5CONH_2 + HCl$
b. $C_6H_6 + CO{:}NH \xrightarrow{+HCl} C_6H_5CONH_2$
c. $C_6H_6 + CO{:}NC_6H_5 \xrightarrow{Al_2Cl_6} C_6H_5CONHC_6H_5$
d. $C_6H_6 + CS{:}NC_6H_5 \xrightarrow{Al_2Cl_6} C_6H_5CSNHC_6H_5.$

11. $C_6H_6 + CH_3CH{:}CH.COOH \xrightarrow{Al_2Cl_6} C_6H_5(CH_3)CH.CH_2COOH$

12a. $C_6H_5SO_3K + CNK \longrightarrow C_6H_5CN + SO_3K_2$

b. $C_6H_5CH_2Cl + CNK \longrightarrow C_6H_5CH_2CN + KCl$

c. $C_6H_4BrNO_2 + CNK \longrightarrow C_6H_4(NO_2)CN + KBr$

d. $C_6H_5N_2Cl + CNK \longrightarrow C_6H_5CN + N_2 + KCl$

e. $C_6H_5.NC \longrightarrow C_6H_5CN.$

13. Oxydation der auf kernsynthetischem Wege durch Condensation von Aldehyden mit Hippursäure leicht darstellbaren Phenylbrenztraubensäuren (s. d.) mit Wasserstoffsuperoxyd (A. **370**, 368):

$$C_6H_5CHO \longrightarrow C_6H_5CH_2.COCOOH \longrightarrow C_6H_5CH_2COOH.$$

14. Zersetzung der Einwirkungsproducte von Phenylalkylchloriden, wie Benzylchlorid, auf Natriumacetessigester, also z. B. von Benzylacetessigester durch Alkalien.

15. Zersetzung von Phenylsubstitutionsproducten der Malonsäurereihe, wie Benzylmalonsäure, durch Hitze.

16. Einwirkung von Natrium auf die Acetate, Propionate u. s. w. von Phenylcarbinolen: Benzylacetat giebt dabei Phenylpropionsäurebenzylester, Benzylpropionat giebt β-Phenylbuttersäurebenzylester. Diese Reaction erinnert insofern an die Acetessigestersynthese (s. Bd. I), als sich bei letzterer unter dem Einfluss des Natriums *Alkohol*, bei der vorliegenden Synthese *Essigsäure* abspaltet:

$C_2H_5OOCCH_2 \vdots H \vdots$ $CH_3\dot{C}O \vdots OC_2H_5 \vdots$	$C_6H_5CH_2OOC.CH_2 \vdots H \vdots$ $C_6H_5\dot{C}H_2 \vdots OOCCH_3 \vdots$
Acetessigester	β-Phenylpropionsäurebenzylester.

Daneben bilden sich infolge secundärer Reaction ungesättigte Säuren, wie Phenylacrylsäure und Phenylcrotonsäure (A. **193**, 321; **204**, 200):

$$\begin{matrix} COOCH_2C_6H_5 \\ \dot{C}H_2CH_2C_6H_5 \end{matrix} + Na = \begin{matrix} COONa \\ \dot{C}H{:}CHC_6H_5 \end{matrix} + C_6H_5CH_3 + H.$$

Vorkommen, Eigenschaften und Verhalten. Teils in freiem Zustand, teils in Form von Verbindungen finden sich aromatische Säuren in Harzen, Balsamen und aetherischen Oelen, auch im Tierorganismus, s. Benzoësäure. Einige treten bei der Fäulniss der Eiweisskörper auf, s. Hydrozimmtsäure (B. **16**, 2313).

Die aromatischen Säuren sind feste krystallinische Verbindungen, die meist unzersetzt sublimiren. Sie sind in Wasser meist schwer löslich und werden daher aus den Lösungen ihrer Salze durch Mineralsäuren gefällt. Durch Einwirkung von Natriumamalgam oder Zinkstaub oder durch electrolytische Reduction (C. 1901 II, 715; B. **39**, 2933; **41**, 4148), können einige zu Aldehyden oder Alkoholen, durch Erhitzen mit conc. HJ-Säure oder mit Jodphosphonium zu Kohlenwasserstoffen reducirt werden. Beim Erhitzen mit Kalk oder besser Natronkalk werden sie unter Abspaltung der Carboxyle in Kohlenwasserstoffe verwandelt (vgl. Methan Bd. I und S. 54).

Aus den Polycarbonsäuren entstehen hierbei zunächst als Zwischenproducte Säuren mit weniger Carboxylen; so entsteht aus Phtalsäure zunächst Benzoësäure und dann Benzol.

Der Wasserstoff des Benzolrestes kann in den aromatischen Säuren ganz in derselben Weise wie in den Kohlenwasserstoffen oder Phenolen, durch Halogene und die Gruppen NO_2, SO_3H, NH_2, OH u. a. m. ersetzt werden. Im Uebrigen sind sie den Fettsäuren ganz ähnlich und bilden entsprechende Derivate durch Veränderung der Carboxylgruppe.

Benzoësäure, *Phenylameisensäure* C_6H_5COOH, F. 120°, Kp. 250°, findet sich in freiem Zustand in einigen Harzen, namentlich in der Benzoë, dem Harz einer *Styraxart*, im Drachenblut, dem Harz von *Daemonorops Draco*, ferner im Peru- und Tolubalsam, in denen auch ihr Benzylester vorkommt. Als Hippursäure (S. 275) tritt sie im Harn der Herbivoren auf.

Sie entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen 1. und 2. (S. 264) aus Toluol (B. **36**, 1798), Benzylalkohol und Benzaldehyd durch Oxydation, sowie aus allen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Aldehyden, Ketonen und deren Abkömmlingen, die sich vom Benzol durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch eine einwertige Seitenkette ableiten. Auch durch Oxydation von reinem Benzol entsteht Benzoësäure, was wohl auf die Oxydation von zunächst gebildetem Diphenyl zurückzuführen ist (A. **221**, 234). Aus Toluol kann man die Benzoësäure auch so gewinnen, dass man das Toluol in Benzylchlorid umwandelt und dieses oxydirt (s. Darstellung), oder dass man Benzotrichlorid mit Wasser, concentrirter Schwefelsäure, oder wasserfreier Oxalsäure erhitzt. Ferner wird Benzoësäure nach den kernsynthetischen Reactionen 6. bis 10. und 12. aus Benzol, Brombenzol, benzolsulfosaurem Natrium und aus Anilin mittelst des Diazobenzolchlorides oder des Phenylcarbylamins erhalten (S. 265). Uebrigens lässt sich auf Benzol CO_2 mittelst Aluminiumchlorid unmittelbar übertragen und so Benzoësäure gewinnen.

Geschichte. Die Benzoësäure wurde schon im Anfang des 17. Jahrhunderts aus Benzoë durch Sublimation bereitet. 1775 lehrte Scheele die Benzoësäure mit Kalkmilch der Benzoë entziehen und aus der Lösung ihres Kalksalzes ausfällen. 1832 ermittelten Liebig und Wöhler im Verlaufe ihrer berühmten Arbeit über das Radical Benzoyl die Elementarzusammensetzung der Säure und lehrten ihren Zusammenhang mit Benzaldehyd, sowie die einfachsten Umwandlungsproducte der Säure kennen. Auf den Altmeister Berzelius machte diese Untersuchung einen so tiefen Eindruck, dass er statt Benzoyl für das neue, aus mehr als zwei Elementen bestehende Radical die Namen Proïn oder Orthrin vorschlug, von πρωῒ, der Beginn des Tages oder ὀρθρὸς, die Morgendämmerung, weil nunmehr für die organische Chemie ein neuer Tag anbreche. 1834 erhielt Mitscherlich aus der Benzoësäure durch Destillation mit Kalk das Benzol, was ihn veranlasste, die Benzoësäure als ein Kohlensäurederivat dieses Kohlenwasserstoffs aufzufassen. Seit jener Zeit diente die Benzoësäure besonders nach Aufstellung der Benzoltheorie durch Aug. Kekulé in immer wachsendem Maasse als Ausgangskörper für die Darstellung zahlloser Abkömmlinge; sie ist die am eingehendsten untersuchte Carbonsäure. Erleichtert wird das Studium der Benzoësäureabkömmlinge dadurch, dass die Benzoësäure ihre Krystallisationsfähigkeit auf die Mehrzahl ihrer Abkömmlinge überträgt.

Darstellung. Aus Benzoë durch Sublimation, oder durch Auskochen mit Kalkmilch und Fällen mit Salzsäure. Aus Hippursäure durch Kochen mit Salzsäure. Aus Benzylchlorid durch Kochen mit verdünnter Salpeter-

säure (B. 10, 1275). Aus phtalsaurem Kalk durch Erhitzen mit Kalkhydrat auf 350°. Darstellung durch Hydrolyse von Benzoësulfosäuren (S. 305) s. C. 1899 I, 1173.

Eigenschaften und Verhalten. Die Benzoësäure krystallisirt aus heissem Wasser, in dem sie leicht löslich ist, in weissen glänzenden Blättchen. Sie ist leicht sublimirbar und mit Wasserdämpfen flüchtig. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich (1 Th. in 640 Th. Wasser von 0°). Ihre Dämpfe riechen eigentümlich und reizen zum Niesen und Husten. Die durch Sublimation von Siambenzoë gewonnene Benzoësäure ist officinell.

Beim Erhitzen mit Kalk zerfällt die Benzoësäure in Benzol und CO_2. Durch Reduction kann die Benzoësäure in *Tetra-* und *Hexahydrobenzoësäure* (s. d.) umgewandelt werden.

Salze. Die Salze der Benzoësäure sind meist in Wasser leicht löslich. Eisenchlorid fällt aus den neutralen Lösungen einen rötlichen Niederschlag von benzoësaurem Eisenoxyd. Kaliumsalz $2C_7H_5O_2K+H_2O$ krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadeln. Calciumsalz $(C_7H_5O_2)_2Ca + 3H_2O$ bildet glänzende Prismen oder Nadeln. Silbersalz $C_7H_5O_2Ag$ krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Blättchen, ist in Alkohol sehr schwer löslich (B. 35, 1094).

Homologe der Benzoësäure. Man kann die Homologen der Benzoësäure, ähnlich wie die homologen Benzaldehyde und Acetophenone in zwei Gruppen einteilen: in Alkylbenzoësäuren, bei denen die CO_2H-Gruppe am Benzolkern steht, wie in der Benzoësäure selbst, und in Phenylfettsäuren, bei denen sich die Carboxylgruppe in einer aliphatischen Seitenkette eines Alkylbenzols befindet. Die erstere Gruppe ist der Benzoësäure natürlich mehr verwandt als die zweite Gruppe.

Alkylbenzoësäuren. Toluylsäuren oder **Methylbenzoësäuren** $CH_3.C_6H_4.CO_2H$ sind isomer mit der *α-Toluylsäure* oder *Phenylessigsäure* (S. 269). Sie entstehen aus den drei Xylolen durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, ferner aus Brom- und Jodtoluolen nach den kernsynthetischen Methoden 6 und 7, sowie aus den drei Toluidinen nach Methode 12c. Die o-Toluylsäure wird auch aus Phtalid durch Reduction mit Jodwasserstoff (B. 20, R. 378), sowie durch Ringspaltungen von 1,3-Naphtalinderivaten, wie 1,3-Dioxynaphtalin, 1,3-Naphtalindisulfosäure, 1,3-Naphtolsulfosäure durch Schmelzen mit Alkali (B. 29, 1611), die p-Toluylsäure durch Oxydation von Cymol (S. 60) mit verdünnter Salpetersäure gewonnen.

o-Toluylsäure, F. 102°.
m-Toluylsäure, » 110°, Kp. 263°.
p-Toluylsäure, » 186°, » 275°.

Abkömmlinge der Toluylsäuren s. C. 1901 II, 289.

Aethylbenzoësäuren $C_2H_5.C_6H_4COOH$. Die drei Isomeren sind bekannt. Die o-Säure wurde durch Reduction von o-Acetophenoncarbonsäure, von Methylphtalid (B. 29, 2533) und von Phtalessigsäure $\overline{OCO[1]C_6H_4[2]C}$:CHCOOH mit Jodwasserstoff (B. 10, 2206) und von Chlorvinylbenzoësäure mit Natriumamalgam erhalten (B. 27, 2761): o-, m-, p-Aethylbenzoësäure; F. 68°, 47°, 112° (B. 21, 2830; A. 216, 218).

Dimethylbenzoësäuren $(CH_3)_2C_6H_3CO_2H$. Von diesen ist die Mesitylensäure am wichtigsten. Sie entsteht aus Mesitylen, dem sym-

metrischen oder [1,3,5]-Trimethylbenzol (S. 58) durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure und geht beim Erhitzen mit Kalk in Iso- oder m-Xylol über. Auf diesen Reactionen beruht der Nachweis, dass Isoxylol (S. 58) und seine Oxydationsproducte: die m-Toluylsäure und Isophtalsäure, m-Disubstitutionsproducte des Benzols sind (S. 38). Bei der weiteren Oxydation giebt die Mesitylensäure: *Uvitinsäure* und *Trimesinsäure*.

1,2-Dimethyl-3-benzoësäure, *α-Hemellithsäure*, F. 144° (B. **19**, 2518).
1,2-Dimethyl-4-benzoësäure, p-*Xylylsäure* . . » 163° (B. **17**, 2374).
1,3-Dimethyl-2-benzoësäure . . . . » 98° (B. **11**, 21).
1,3-Dimethyl-4-benzoësäure . . . . » 126° (B. **12**, 1968).
1,3-Dimethyl-5-benzoësäure, **Mesitylensäure** . » 166° (A. **141**, 144).
1,4-Dimethyl-2-benzoësäure, *Isoxylylsäure*. . » 132°, Kp. 268° (A. **244**, 54).

Propylbenzoësäuren $C_3H_7.C_6H_4CO_2H$. Es sind o- und p-n-Propyl- und p-Isopropylbenzoësäure bekannt, von denen die p-Isopropylbenzoësäure oder Cuminsäure, das Oxydationsproduct von Cuminol (S. 251) (B. **11**, 1790) bemerkenswert ist. Die Cuminsäure entsteht auch bei der Oxydation von Cymol (S. 60) im Tierorganismus. Durch Chromsäure wird die Cuminsäure zu *Terephtalsäure*, durch Kaliumpermanganat zu p-*Oxyisopropylbenzoësäure* und p-*Acetylbenzoësäure* oxydirt.

o,n-Propylbenzoësäure . . . F. 58° (B. **11**, 1014).
p,n-Propylbenzoësäure . . . » 138° (B. **21**, 2231).
o-Isopropylbenzoësäure . . » 51° (A. **248**, 63).
Cuminsäure, p-Isopropylb. » 117° (A. **219**, 279; B. **20**, 860).

Trimethylbenzoësäuren sind fünf bekannt. Die Durylsäure entsteht aus Durol, die α-, β- und γ-Isodurylsäure aus Isodurol (B. **27**, 3446) durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, die β-Isodurylsäure oder Mesitylencarbonsäuren auch aus Acetylmesitylen (S. 262) (B. **25**, 503):

1,2,3-Trimethyl-4-benzoësäure, *Prehnitylsäure*, F. 167°.
1,2,3-Trimethyl-5-benzoësäure, *α-Isodurylsäure* » 215°.
1,2,4-Trimethyl-5-benzoësäure, *Durylsäure* . . » 150°.
1,2,4-Trimethyl-6-benzoësäure, *γ-Isodurylsäure* » 127°.
1,3,5-Mesitylencarbonsäure, *β-Isodurylsäure* . » 152°.

Tetramethylbenzoësäuren sind ebenfalls mehrere bekannt: 1,2,3,4-Tetramethyl-5-benzoësäure, F. 165°, das Oxydationsproduct des Pentamethylbenzols (B. **20**, 3287); 1,2,3,5-**Tetramethyl-6-benzoësäure**, *Durolcarbonsäure* (B. **29**, 2569); 2,3,5,6-**Tetramethylbenzoësäure**, F. 127° (B. **29**, R, 233).

Pentamethylbenzoësäure $(CH_3)_5.C_6.CO_2H$, F. 210°, nach Bildungsweise 9 (B. **22**, 1221).

Phenylfettsäuren. Die wichtigsten Vertreter dieser Gruppe sind die Phenylessigsäure oder α-Toluylsäure, die β-Phenylpropionsäure oder Hydrozimmtsäure und α-Phenylpropionsäure oder Hydratropasäure. Der Auf- und Abbau der Phenylfettsäuren kann auf ähnliche Weise bewirkt werden, wie der Auf- und Abbau der Fettsäuren (s. Bd. I). Für die Gewinnung der Phenylfettsäuren kommen besonders die allgemeinen Bildungsweisen 2., 3., 4., 5., 6., 11., 12b., 13., 14., 15. und 16 (S. 264—266) in Betracht.

Phenylessigsäure, *Alphatoluylsäure* $C_6H_5CH_2CO_2H$, F. 76°, Kp. 262°. Die Phenylessigsäure entsteht aus Toluol, wie die Essigsäure aus Methan,

indem das Toluol in Benzylchlorid, dieses in Benzylcyanid umgewandelt und letzteres mit Schwefelsäure erwärmt wird (B. **19**, 1950; **20**, 592); oder man verwandelt das Benzylchlorid mittelst Magnesium in aetherischer Lösung in Benzylmagnesiumchlorid und leitet CO_2 ein (B. **35**, 2523, 2694):

$$C_6H_5CH_3 \rightarrow C_6H_5CH_2Cl \begin{cases} \rightarrow C_6H_5CH_2CN \longrightarrow C_6H_5CH_2CO_2H \\ \rightarrow C_6H_5CH_2MgCl \rightarrow C_6H_5CH_2CO_2H \end{cases}$$

Aus Phenylchloressigsäure $C_6H_5CHCl.CO_2H$ (B. **14**, 240), Phenylglycolsäure oder *Mandelsäure* $C_6H_5CH(OH).CO_2H$ und Phenylglyoxylsäure $C_6H_5.CO.CO_2H$ entsteht durch Reduction Phenylessigsäure.

Sie bildet sich ferner beim Erhitzen von Phenylmalonsäure (s. Bildungsweise 15., S. 366) und tritt bei der Fäulniss von Albuminaten auf (B. **12**, 649). Sie wird auch aus Brombenzol, Chloressigester und Kupfer (B. **2**, 738) und aus Acetophenon beim Erhitzen mit gelbem Schwefelammonium (s. Bildungsweise 5, S. 265), sowie durch Oxydation von Phenylbrenztraubensäure mit H_2O_2 erhalten. Durch Chromsäure wird die Phenylessigsäure zu Benzoësäure oxydirt, durch Chlor in der Hitze geht sie in Phenylchloressigsäure über, in der Kälte substituiren die Halogene aromatischen Wasserstoff.

Tolylessigsäuren, *Alphaxylylsäuren* $CH_3.C_6H_4.CH_2CO_2H$, aus den drei Xylylbromiden. o-, m- und p-Tolylessigsäure schmelzen bei 89°, 61° und 91° (B. **20**, 2051; **24**, 3965). p-**Xylylessigsäure** $(CH_3)_2[1,4]C_6H_3CH_2COOH$, F. 128°, aus Aceto-p-Xylol mit Schwefelammon (C. 1897 II, 411).

Hydrozimmtsäure, β-*Phenylpropionsäure* $C_6H_5CH_2CH_2CO_2H$, F. 47°, Kp. 280°, ist isomer mit der α-Phenylpropionsäure, den drei α-Xylylsäuren, den drei Aethylbenzoësäuren und den sechs Dimethylbenzoësäuren. Sie entsteht aus Zimmtsäure $C_6H_5CH{:}CHCOOH$ durch Reduction z. B. mit electrolytisch an Hg-Kathode entwickeltem Wasserstoff (C. 1903 II, 107) oder mit Natriumamalgam oder Jodwasserstoff (B. **30**, 1680); aus Phenylaethylmagnesiumbromid $C_6H_5CH_2.CH_2.MgBr$ und CO_2 (C. 1904 I, 1493); aus Propiophenon mit gelbem Schwefelammonium; aus Phenylaethylcyanid (A. **156**, 249); aus Benzylacetessigester (B. **10**, 758); aus Benzylmalonsäure (A. **204**, 176) und in Form ihres Benzylesters aus Essigsäurebenzylester mit Natrium (A. **193**, 300) (s. Bildungsweisen 5., 6., 14., 15. und 16., S. 265); ferner durch Fäulniss von Eiweissstoffen (B. **12**, 649). Durch Chromsäure wird sie zu Benzoësäure oxydirt.

Aliphatische Halogensubstitutionsproducte der Hydrozimmtsäure, die leicht aus der Zimmtsäure durch Addition von Halogenwasserstoffsäuren und Halogenen erhalten werden, sind im Anschluss an die Phenylmilchsäure und die Phenylglycerinsäure abgehandelt.

Hydratropasäure, α-*Phenylpropionsäure* $C_6H_5CH(CH_3)CO_2H$, Kp. 265°, ist ein mit Wasserdampf flüchtiges Oel. Sie entsteht aus der Atropasäure oder α-Phenylacrylsäure $C_6H_5C(=CH_2).CO_2H$ durch Reduction, aus dem Blausäureadditionsproduct des Acetophenons, dem Nitril der Atrolactinsäure durch Jodwasserstoff (A. **250**, 135), aus ihrem Nitril $C_6H_5CH(CH_3)CN$ durch Verseifung.

Höhere Homologe dieser Säuren wurden meist nach folgenden Reactionen erhalten: 1. Durch Reduction von homologen Zimmtsäuren (s. d.), die leicht durch die Perkin'sche Reaction aus aromatischen Aldehyden dargestellt werden können. 2. Durch Reduction von homologen

Mandelsäuren, die man aus homologen Phenylglyoxylsäuren gewinnt, den Producten der Oxydation homologer Acetylbenzole mit Kaliumpermanganat. 3. Aus den Alkylphenylketonen mit gelbem Schwefelammonium. 4. Aus alkylirten Benzylcyaniden, die durch Einwirkung von Halogenalkylen auf Natriumbenzylcyanid entstehen. 5. Durch Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid auf aliphatische Laktone und Olefincarbonsäuren.

γ-Phenylbuttersäure $C_6H_5CH_2CH_2CH_2COOH$, F, 51,7°, wird durch Reduction von Phenylbutyrolacton oder von Phenylcrotonsäure (C. 1899 I, 792) aus ω-Brompropylbenzol, Mg und CO_2 (B. **42**, 1233) sowie aus Phenylpropylketon mit $(NH_4)_2S$ erhalten (J. pr. Ch. [2] **80**, 197). **β-Phenylbuttersäure** $C_6H_5(CH_3)CH.CH_2.COOH$, F. 39°, entsteht 1. durch Reduction von β-Methylzimmtsäure (B. **40**, 1595); 2. aus Crotonsäure, Benzol und Al_2Cl_6 (C. 1908 II, 1100); 3. aus Phenylisopropylketon mit $(NH_4)_2S$; 4. aus dem Additionsproduct von CH_3MgJ an Benzalmalonester (s. d.) durch Abbau (C. 1905 II, 1023). **α-Phenylisobuttersäure** $C_6H_5C(CH_3)_2COOH$, F. 78°, Kp.$_{10}$ 150—155°, aus Benzol, Aluminiumbromid und α-Bromisobuttersäure (C. 1899 II, 1047), **β-Phenylisobuttersäure**, *Benzylmethylessigsäure* $C_6H_5CH_2CH(CH_3)COOH$, F. 37°, Kp. 272°, wird mittelst ihres Chininsalzes in optisch active Componenten gespalten (C. 1902 I, 661). **δ-Phenylvaleriansäure** $C_6H_5(CH_2)_4COOH$, F. 59°, durch Reduction von Phenylcumalin (s. d.) mit Jodwasserstoffsäure (B. **29**, 1675, R. 14).

α-Phenylisovaleriansäure $(CH_3)_2CH.CH(C_6H_5)COOH$, F. 59° und **α-Methyl-β-phenylbuttersäure** $CH_3CH(C_6H_5)CH(CH_3)COOH$, F. 132°, aus Isopropylidenessigsäure bez. Tiglinsäure mit Benzol und Al_2Cl_6 (C. 1908 II, 1100), **α-Methyl-γ-phenylbuttersäure** $C_6H_5CH_2CH_2CH(CH_3)COOH$, F. 67°, aus Phenylisobutylketon und $(NH_4)_2S$ (J. pr. Ch. [2] **80**, 198).

Abkömmlinge der aromatischen Monocarbonsäuren.

Die Abkömmlinge der Benzoësäure und ihrer Homologen zerfallen in zwei Gruppen. Die erste Gruppe umschliesst die durch Veränderung des Carboxyls entstehenden Verbindungen (vgl. Essigsäure Bd. I), die zweite Gruppe die aromatischen Substitutionsproducte mit Ausnahme der Phenolmonocarbonsäuren. Die erste Gruppe zerfällt in A. die Benzoylverbindungen; B. die Benzenylverbindungen und die Orthobenzoësäurederivate. Die Chemie keiner anderen Carbonsäure ist so reich entwickelt wie die der Benzoësäure.

A. Benzoylverbindungen.

1. Ester der einbasischen aromatischen Säuren. Die Benzoësäureester der Alkohole und Phenole kann man auf ähnliche Weise darstellen wie die Essigester, und wie die letzteren dienen sie häufig zur Bestimmung der Zahl der alkoholischen Hydroxylgruppen einer Verbindung. Man erhält sie 1. durch Einwirkung von Salzsäure auf eine alkoholische Benzoësäurelösung. Bei den substituirten Benzoësäuren zeigt sich folgende Gesetzmässigkeit: Orthosubstituirte Säuren werden langsamer esterificirt als die m- und p-substituirten (Z. physik. Ch. **24**, 221). Bei den Di-orthosubstituirten Säuren, wie Mesitylencarbonsäure, 2,6-Dibrom-, 2,4,6-Tribrom-, 2,4,6-Trinitrobenzoësäure verläuft die Esterbildung beim Kochen mit Alkohol und Salzsäure im allgemeinen so langsam, dass sie praktisch als nicht esterificirbar angesehen werden können (B. **28**, 1468; **29**, 1399, 2301; **33**, 2026; **42**, 317; C. 1901 II, 1117). Dagegen gelingt die Esterificirung dieser Säuren

leicht durch Erhitzen derselben mit Alkohol, auch ohne Katalysator, auf 180—200° (Z. physik. Ch. **66**, 275). Glatt erhält man die Ester dieser Säuren auch 2. aus den Silbersalzen mit Halogenalkylen oder aus den Alkalisalzen mit Dimethylsulfat, 3. durch Behandlung mit Diazomethan (B. **31**, 501). Ferner entstehen die Ester der Benzoësäure 4. durch Einwirkung von Benzoylchlorid oder Benzoësäureanhydrid auf Alkohole, Alkoholate, Phenole, Phenolate. Zur Ausführung dieser Reaction ist es häufig zweckmässig, Benzoylchlorid auf die Pyridinlösung der Alkohole oder Phenole einwirken zu lassen (A. **301**, 95) oder man schüttelt die wässerigalkalischen Lösungen mit Benzoylchlorid (Baumann, B. **19**, 3218); auf diese Weise sind auch Benzoylaether der Polyalkohole, Polyoxyaldehyde, z. B. der Glucosen u. a. m. erhalten worden, die dabei meist vollkommen benzoylirt werden (B. **22**, R. 668).

Benzoësäuremethylester, Kp. 199°. **Aethylester**, Kp. 213°. **n-Propylester**, Kp. 229°. **n-Butylester**, Kp. 247°. **Glycoldibenzoat**, F. 73° (B. **23**, 2498). **Glycerintribenzoat**, F. 76° (B. **24**, 779; C. 1902 I, 1224). **Erythrittetrabenzoat**, F. 187°. **Mannithexabenzoat**, F. 124°. **Glucosepentabenzoat**, F. 179°.

Methylendibenzoat $CH_2(OCOC_6H_5)_2$, F. 96°, durch Erhitzen von Benzoylchlorid mit Trioxymethylen und Chlorzink, wobei als Zwischenproduct $Cl.CH_2OCOC_6H_5$ auftritt (C. 1901 II, 396, 682).

Benzoylglycolsäure $C_6H_5CO.OCH_2COOH$, grosse Prismen, aus Hippursäure mit salpetriger Säure. **Benzoësäurephenylester**, F. 71°, Kp. 314° (A. **210**, 255; B. **24**, 3685). **Benzylester**, F. 20°, Kp. 323° (B. **20**, 647) findet sich im Perubalsam (A. **152**, 130). Benzoylverbindungen homologer Phenole s. S. 190, 210, 212, 215.

o-, m-, p-**Toluylsäuremethylester** $CH_3C_6H_4COOCH_3$, Kp. 213°, Kp. 221°, F. 34° (C. 1901 II, 290).

Phenylessigsäureaethylester $C_6H_5CH_2COOC_2H_5$, Kp. 226°, aus Benzylcyanid (S. 279), Alkohol und Salzsäure (A. **296**, 361). Phenylester, F. 38°, $Kp._{15}$ 180°. Der Phenylessigsäureester addirt sich unter der Einwirkung von Natriumaethylat ähnlich wie der Malonester an α,β-ungesättigte Ketone und Säureester (B. **42**, 4496). Mit Aethylnitrat und Kaliumaethylat liefert er Phenylnitroessigester $C_6H_5CH(NO_2)CO_2R$, der leicht unter Abspaltung der Carboxaethylgruppe und Bildung von Phenylnitromethan (S. 239) zerfällt. Mit Aethylnitrit und Kaliumaethylat entsteht Isonitrosophenylessigester $C_6H_5C(:NOH)CO_2R$ (B. **42**, 1930). **β-Phenylpropionsäureaethylester**, Kp. 248°.

2. Aromatische Säurehaloide oder Haloidanhydride der aromatischen Säuren. Die Bildungsweisen dieser Verbindungen sind ganz ähnliche wie die der entsprechenden Fettkörper (s. Bd. I).

Benzoylchlorid $C_6H_5.COCl$, F. —1°, Kp. 198°, isomer mit den gechlorten Benzaldehyden $Cl.C_6H_4.CHO$, ist eine stechend riechende Flüssigkeit. Es entsteht aus Benzoësäure, Phosphorpentoxyd und Salzsäure (B. **2**, 80), Benzaldehyd und Chlor, Natriumbenzoat und Phosphoroxychlorid, Benzoësäure und Phosphorpentachlorid. Nur für die Gewinnung von Benzolcarbonsäurechloriden anwendbar ist die Einwirkung von Phosgen oder Oxalylchlorid (B. **41**, 3566) und Aluminiumchlorid auf Benzolkohlenwasserstoffe, ferner von wasserfreier Oxalsäure auf Benzotrichlorid (A. **226**, 20).

Mit Antimonchlorid vereinigt sich Benzoësäure zu $C_6H_5COOH.SbCl_5$, F. 71°, welches beim Erhitzen Benzoylchlorid giebt (B. **35**, 1117).

Die Geschichte des Benzoylchlorids, des zuerst entdeckten Carbonsäurechlorides, wurde schon bei den Fettsäurechloriden (s. Bd. I) besprochen. Leicht zugänglich und von grosser Reactionsfähigkeit, ist das Benzoylchlorid eine der am häufigsten zu Reactionen verwendeten Kohlenstoffverbindungen.

o-, m-, und p-**Toluylchlorid**, Kp. 212°, 220° und $Kp._{10}$ 95°. **Phenylessigsäurechlorid** $C_6H_5CH_2COCl$, $Kp._{17}$ 102° (B. **20**, 1389).

Benzoylbromid C_6H_5COBr, F. 0°, Kp. 218°, aus Benzoësäure und Phosphortribromid (B. **14**, 2473). **Benzoyljodid**, F. 3°, $Kp._{14}$ 117°, aus Benzoylchlorid und Jodkalium (B. **3**, 266) oder Jodmagnesium (C. 1909 II, 1132). **Benzoylfluorid**, Kp. 145°, aus Benzoylchlorid und AgFl.

Das in seinen Eigenschaften den Halogenanhydriden der Benzoësäure ähnliche Benzoylazimid oder Stickstoffbenzoyl wird weiter unten im Anschluss an das Benzoylhydrazin abgehandelt.

An die Säurehaloïde oder Haloïdanhydride schliessen sich die gemischten Anhydride der aromatischen Säuren mit anderen anorganischen Säuren.

Benzoylnitrat $C_6H_5COONO_2$, hellgelbes Oel, entsteht durch Umsetzung von Benzoylchlorid mit Silbernitrat bei tiefen Temperaturen. Beim Erhitzen zerfällt es in Stickoxyde und Benzoësäureanhydrid; durch Wasser wird es in Benzoësäure und Salpetersäure zerlegt. Aromatischen Substanzen gegenüber wirkt es als Nitrirungsmittel (B. **39**, 3798).

Benzoylnitrit C_6H_5COONO, unbeständiges Oel, aus benzoësaurem Silber und Nitrosylchlorid (C. 1904 II, 511).

Benzoësäureborsäureanhydrid $(C_6H_5COO)_3B$, F. 145°, durch Erhitzen von Benzoësäure mit Essigsäure-borsäureanhydrid (B. **36**, 2224).

Benzoësäurearsenigsäureanhydrid $(C_6H_5COO)_3As$, F. 155°, beim Schmelzen von Benzoësäure mit Essigarsenigsäureanhydrid (C. 1906 I, 21).

3. Säureanhydride. Benzoësäureanhydrid $(C_6H_5CO)_2O$, F. 42°, Kp. 360°, entsteht aus Benzoylchlorid und Natriumbenzoat oder Silberbenzoat; aus Benzoylchlorid und Benzotrichlorid beim Erwärmen mit wasserfreier Oxalsäure; aus Benzoylchlorid mit Bleinitrat (B. **17**, 1282) oder Natriumnitrit (B. **24**, R. 371) und aus Benzotrichlorid mit conc. Schwefelsäure (B. **12**, 1495). Gemischte Anhydride erhält man aus Benzoësäure mit Säureanhydriden oder Säurechloriden und Pyridin oder Chinolin (C. 1901 I, 347; B. **42**, 3483): **Essigbenzoësäureanhydrid** $C_6H_5.COOCOCH_3$, F. 10°, $Kp._{17}$ 125—140°, zerfällt beim Erhitzen in Essigsäure- und Benzoësäureanhydrid. **Benzoëkohlensäureanhydrid** $(C_6H_5COO)_2CO$, Oel, aus Benzoësäure, $COCl_2$ und Pyridin, entwickelt schon bei gewöhnlicher Temperatur CO_2.

o- und p-**Toluylsäureanhydrid**, F. 37° und 95°. **Phenylessigsäureanhydrid** $(C_6H_5CH_2CO)_2O$, F. 72° (B. **20**, 1391).

4. Säurehyperoxyde. Benzoylsuperoxyd $(C_6H_5CO)_2O_2$, F. 110°, verpufft beim Erhitzen. Es entsteht aus Benzoylchlorid und Baryumhyperoxyd, oder aus Benzoylchlorid, Wasserstoffsuperoxyd und Natronlauge (B. **27**, 1511; **29**, 1727; **30**, 2003; **33**, 1043). Versetzt man eine aetherische Lösung von Benzoylsuperoxyd mit Natriumalkoholat, so entsteht neben Benzoësäureester Benzoylwasserstoffsuperoxydnatrium: $(C_6H_5CO)_2O_2 \xrightarrow{NaOC_2H_5} C_6H_5COOC_2H_5 + C_6H_5COOONa$; aus letzterem wird schon durch Kohlensäure

Benzoylwasserstoffsuperoxyd C_6H_5COOOH, F. 41—43°, abgeschieden, welches dem Wasserstoffsuperoxyd sehr ähnlich ist. Ein Gemisch von Benzoylwasserstoffsuperoxyd und Benzaldehyd giebt glatt 2 Mol. Benzoësäure. Wahrscheinlich bildet es sich auch in erster Phase bei der Autoxydation

des Benzaldehydes an der Luft (S. 250); ein Gemisch von Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid bildet durch Einwirkung des Luftsauerstoffs **Benzoylacetylsuperoxyd** $C_6H_5COOOCOCH_3$, F. 38°, durch Acetylirung des zunächst gebildeten Benzoylwasserstoffsuperoxyds (B. **33**, 1569; C. 1902 I, 930).

5. Thiosäuren und **Dithiosäuren** (s. Bd. I). **Thiobenzoësäure** C_6H_5COSH, F. 24°, entsteht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf alkoholisches Schwefelkalium, sowie aus Phenylmagnesiumbromid mit COS neben Triphenylcarbinol (B. **36**, 1010). **Thio-p-toluylsäure** $CH_3C_6H_4COSH$, F. 44°. **Benzoylsulfid**, *Thiobenzoësäuresulfanhydrid* $(C_6H_5CO)_2S$, F. 48°, aus 2 Mol. Benzoylchlorid mit 1 Mol. Natriumsulfid (B. **40**, 2862). **Benzoyldisulfid** $(C_6H_5CO)_2S_2$, F. 130°, bildet sich aus Thiobenzoësäure bei der Oxydation in aetherischer Lösung durch den Sauerstoff der Luft (A. **115**, 27), oder aus deren Salzen durch Oxydation mit Ferridcyankalium (B. **40**, 2862). Thiobenzamide und -anilide (s. S. 281, 282).

Dithiobenzoësäure, *Phenylcarbithiosäure* C_6H_5CSSH, schweres, violettrotes zersetzliches Oel, wird aus Benzotrichlorid mit alkoholischem Schwefelkalium (A. **140**, 240), aus Phenylmagnesiumbromid und CS_2 (B. **39**, 3219), sowie durch Einwirkung von Wasserstoffpersulfid und Chlorzink auf Benzaldehyd (C. 1909 II, 1780) erhalten. Methylester, $Kp._{22}$ 155°, Aethylester, $Kp._{19}$ 167°, leuchtend rote Oele. **Blei**-Salz, purpurrote Blättchen, F. 204,5°. Die Alkalisalzlösung giebt durch Oxydation mit Jod **Thiobenzoyldisulfid** $(C_6H_5CS)_2S_2$, F. 117°, dunkelrote Nadeln. **Dithiophenylessigsäure**, *Benzylcarbithiosäure*, $C_6H_5CH_2CSSH$, rotgelbes Oel, aus Benzylmagnesiumchlorid mit CS_2. Blei-Salz, F. 149°, goldgelbe Nadeln. **Phenylthioacetyldisulfid** $(C_6H_5CH_2.CS)_2S_2$, F. 78° (B. **39**, 3227).

Phenyl-p-tolylketosulfon, $C_6H_5CO.SO_2C_6H_4CH_3$ aus Benzoylchlorid und toluolsulfinsaurem Natrium, bildet ein Hydrat, F. 80° (C. 1899 II, 719).

6. Säureamide. Bei den Fettsäureamiden wurden bereits die allgemeinen Bildungsweisen und das Verhalten der Carbonsäureamide besprochen und darauf hingewiesen, dass man für die Carbonsäureamide zwei Constitutionsformeln in Betracht zu ziehen hat; für Benzamid:

$$\text{I. } C_6H_5C\begin{smallmatrix}\diagup NH_2\\ \diagdown O\end{smallmatrix} \quad \text{und} \quad \text{II. } C_6H_5C\begin{smallmatrix}\diagup NH\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}.$$

Von der zweiten Formel leiten sich die Imidoaether ab (vgl. Benzamidsilber). Zu den bei den Fettsäureamiden mitgeteilten Bildungsweisen kommt bei den Benzolcarbonsäureamiden die Entstehung durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe und Harnstoffchloride (S. 265).

Benzamid $C_6H_5.CONH_2$, F. 130°, Kp. 288°, entsteht 1. durch Einwirkung von gasförmigem oder wässerigem Ammoniak oder von Ammoniumcarbonat auf Benzoylchlorid (s. Tribenzamid); 2. aus Benzoësäureester und Ammoniak; 3. durch Erhitzen von Benzoësäure und Rhodanammonium auf 170° (A. **244**, 50); 4. durch Verseifen von Benzonitril mit der geeigneten Menge alkoholischem Kali (C. 1900 I, 257); 5. aus Harnstoffchlorid, Benzol und $AlCl_3$ (A. **244**, 50). Es ist in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich.

Benzamidnatrium $C_6H_5CONHNa$ oder $C_6H_5C(:NH)ONa$, aus Benzamid mit Natrium in Benzollösung, setzt sich mit Säureestern beim Erhitzen zu gemischten Diacylimiden um (B. **23**, 3038; C. 1900 II, 190; 1903 I, 157). **Benzamidsilber** $C_6H_5CO.NHAg$ oder $C_6H_5.C(:NH)OAg$, aus einer wässerigen Benzamidlösung, Silbernitrat und der berechneten Menge Natronlauge.

Weisses krystallinisches Pulver. Mit Jodaethyl geht es in Benzimidoaethylaether (S. 282) über (B. **23**, 1550).

Dibenzamid $(C_6H_5CO)_2NH$, F. 148°, aus Benzonitril mit rauch. Schwefelsäure, oder Benzoylchlorid und Benzonitril mit Aluminiumchlorid. Durch Destillation unter 15 mm Druck spaltet sich das Dibenzamid in Benzonitril und Benzoësäure (B. **21**, 2389). **Dibenzamidnatrium** $(C_6H_5CO)_2NNa$, weisses glänzendes Pulver, aus Dibenzamid in Xylol mit Natrium.

Tribenzamid $(C_6H_5CO)_3N$, F. 202°, aus Dibenzamidnatrium mit Benzoylchlorid in Aether und neben Benzamid und Dibenzamid bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Ammoniumcarbonat (B. **25**, 3120).

Benzoylchloramid $C_6H_5CONHCl$, F. 113°. **Benzoylbromamid**, F. 170° u. Z., **Dibenzamidchlorid** $(C_6H_5CO)_2NCl$, F. 89° (C. 1902 II, 359).

Methyl- und Dimethylbenzamid $C_6H_5CON(CH_3)_2$, F. 78° und 41°. **N-Methylolbenzamid** $C_6H_5CO.NH.CH_2OH$, F. 106°, entsteht aus Benzamid und Formaldehyd unter der Einwirkung alkalischer Condensationsmittel, zerfällt beim Erhitzen für sich oder in wässeriger Lösung leicht wieder in seine Componenten. Durch Chromsäure wird es zum **Formylbenzamid** $C_6H_5CONHCHO$, F. 120°, oxydirt. Letzteres giebt mit Phenylhydrazin 2,5-*Diphenyltriazol* (s. d.) (A. **343**, 223). **Benzoylbenzylamin** $C_6H_5CO.NH.CH_2C_6H_5$, F. 105° (B. **26**, 2273).

Benzanilid, *Phenylbenzamid* $C_6H_5CO.NHC_6H_5$, F. 160°, bildet sich bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Anilin, von Aluminiumchlorid auf Phenylisocyanat und Benzol (S. 265), durch Erhitzen von Benzamid mit Brombenzol und Kupfer (B. **39**, 1692), sowie beim Erwärmen von Benzophenonoxim $(C_6H_5)_2C:N.OH$ mit conc. Schwefelsäure, Acetylchlorid, oder salzsäurehaltigem Eisessig auf 100°, oder mit Eisessig allein auf 180° (B. **20**, 2581). **Benzanilidnatrium** s. C. 1900 II, 190. Beim Kochen mit Schwefel geht Benzanilid in *Benzenylamidothiophenol* oder *μ-Phenylbenzothiazol* (S. 206) über. o-, m-, p-**Benzoyltoluid** $C_6H_5CONH.C_6H_4CH_3$, schmelzen bei 131°, 125° und 158°.

Diphenylbenzamid $C_6H_5CO.N(C_6H_5)_2$, F. 177°, aus Diphenylamin und Benzoylchlorid sowie aus Diphenylharnstoffchlorid: 1. durch Condensation mit Benzol und Aluminiumchlorid (B. **20**, 2119), 2. durch Erhitzen mit Benzoësäure in Pyridinlösung (B. **41**, 636).

Methylendibenzamid, *Hipparaffin* $CH_2(NH.CO.C_6H_5)_2$, F. 221°, entsteht aus Hippursäure bei der Oxydation mit PbO_2 und verd. SO_4H_2 oder verd. NO_3H, ferner aus Formaldehyd, Benzonitril und Salzsäure (B. **25**, 311), oder beim Kochen von Benzamid mit Formaldehyd und verdünnter Schwefelsäure (A. **343**, 226). **Aethylidendibenzamid** $CH_3CH(NHCOC_6H_5)_2$, F. 204° (B. **7**, 159), **Aethylendibenzamid** $C_6H_5CO.NH.CH_2.CH_2.NH.CO.C_6H_5$, F. 249°, giebt beim Erhitzen für sich oder mit Salzsäure Aethylenbenzenylamidin unter Abspaltung von Benzoësäure (B. **21**, 2334).

Benzoylisocyanat, *Carbonylbenzamid* $C_6H_5CON:CO$, F. 26°, $Kp._{10}$ 88°, aus Silbercyanat und Benzoylchlorid, giebt mit Wasser Dibenzoylharnstoff, mit Alkohol Benzoylurethan $C_6H_5CONH.CO_2C_2H_5$, F. 111° (B. **36**, 3218).

Hippursäure, *Benzoylglycocoll* $C_6H_5CO.NH.CH_2CO_2H$, F. 187°, findet sich in beträchtlicher Menge im Harn der Pflanzenfresser, im Kuh- und Pferdeharn (ἵππος Pferd, οὖρον Harn), in geringer Menge tritt sie auch im Menschenharn auf. Benzoësäure, Zimmtsäure, Toluol werden im Tierkörper in Hippursäure umgewandelt. Sie entsteht 1. aus Benzamid und Monochloressigsäure, 2. aus Benzoylchlorid und Glycocollsilber (B. **15**, 2740), 3. aus Glycocoll, Benzoylchlorid und Natronlauge (B. **19**,

R. 307), 4. aus Glycocoll und Benzoësäureanhydrid beim Erhitzen (B. **17**, 1662).

Geschichte. 1829 erkannte Liebig in der Hippursäure eine von der Benzoësäure verschiedene Verbindung und gab ihr, um an ihr Vorkommen zu erinnern, den Namen Hippursäure. 1839 stellte Liebig die Zusammensetzung der Hippursäure fest. 1846 lehrte Dessaignes die Hippursäure durch Kochen mit starken Alkalien oder Säuren in Glycocoll und Benzoësäure spalten (J. pr. Ch. [1] **37**, 244). Strecker wandelte 1848 die Hippursäure mit salpetriger Säure in Benzoylglycolsäure um (A. **68**, 54) und 1853 stellte Dessaignes die Hippursäure synthetisch dar aus Benzoylchlorid und Glycocollzink (A. **87**, 325).

Die Hippursäure krystallisirt in rhombischen Säulen, löst sich in 600 T. kalten Wassers, leicht in heissem Wasser und in Alkohol. Durch langes Kochen mit Natronlauge, rascher durch Mineralsäuren, wird sie in Glycocoll und Benzoësäure zerlegt.

Andere Umwandlungen der Hippursäure vgl. *Hipparaffin* (S. 275), *Benzoylglycolsäure* (S. 272). Mit Benzaldehyd, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid condensirt sich Hippursäure zu *Benzoylamidozimmtsäureanhydrid* $C_6H_5CH{:}C\langle{}^{N=CC_6H_5}_{CO-O}$ (A. **337**, 265).

Silbersalz $C_9H_8NO_3Ag$. **Aethylester**, F. 60° (J. pr. Ch. [2] **15**, 247), geht mit PCl_5 (2 Mol.) in *Hippuroflavin* $C_{18}H_{10}O_4N_2$, citronengelbe Krystalle, (B. **21**, 3321; **26**, 2324; A. **312**, 81), mit Benzaldehyd und Natriumacetat in *Benzoylamidozimmtsäureester* über (A. **275**, 12). **Phenylester**, F. 104°, liefert mit $POCl_3$ gekocht den *Anhydrohippursäurephenylester*, F. 42° (B. **26**, 2641). Mit Ameisensäureester und Natriumaethylat condensirt der Hippursäureaethylester sich zum **Formylhippursäureester** $C_6H_5CO.NH.CH(CHO)CO_2C_2H_5$, der durch Natriumamalgam zum **Benzoylserinester** $C_6H_5CO.NH.CH(CH_2OH)CO_2C_2H_5$, F. 80°, reducirt wird. Letzterer wird durchS O_4H_2 in Benzoësäure und i-*Serin* gespalten; mit P_2S_5 geht er in **Benzoylcysteïnester** $C_6H_5CONH.CH(CH_2SH)CO_2C_2H_5$. F. 185°, über, aus dem durch Verseifen mit conc. Salzsäure i-*Cysteïn* bez. dessen Oxydationsproduct, das i-*Cystin* erhalten wird (vgl. Bd. I und A. **337**, 236).

Hippursäurenitril $C_6H_5CONHCH_2CN$. F. 144°, aus Amidoacetonitril, Benzoylchlorid und Natronlauge (B. **36**, 1646). **Hippurylhydrazin** $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NH.NH_2$, F. 162°, aus Hippursäureaethylester und Hydrazin, vgl. *Hippurylphenylbuzylen* (S. 167) und *Hippurazid* (S. 278) (B. **29**, R. 181).

Benzoylalanin $C_6H_5CONH.CH(CH_3)COOH$, F. 166°, und **Benzoyl-α-amidoisobuttersäure** $C_6H_5CONHC(CH_3)_2COOH$, F. 198°, gehen beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid leicht in laktonartige Anhydride über: **Benzoylalaninanhydrid** $\begin{matrix}C_6H_5C=N-\\ \dot{O}-CO\end{matrix}\rangle CH(CH_3)$, F. 39°, und **Benzoyl-α-amidoisobuttersäureanhydrid** $\begin{matrix}C_6H_5C=N-\\ \dot{O}-CO\end{matrix}\rangle C(CH_3)_2$, F. 34° (vgl. die analog constituirten Acylanthranilsäuren). Durch Ammoniak, Anilin, Salzsäure wird der Laktonring gesprengt unter Bildung der Amide, Anilide und Chloride der betreffenden Benzoylamidosäuren. Mit α-Amidosäuren vereinigen sie sich in analoger Weise zu benzoylirten Dipeptiden, z. B. Benzoylalanylglycocoll $C_6H_5CONH.CH(CH_3)CONHCH_2COOH$, Benzoylalanylalanin $C_6H_5CONH.CH(CH_3)CONH.CH(CH_3)COOH$ etc. (J. pr. Ch. [2] **81**, 49, 473).

Benzoylasparaginsäure s. B. **43**, 661.

7. Säurehydrazide. **Benzoylhydrazin** $C_6H_5CONHNH_2$, F. 112°, aus Benzoësäureester und Hydrazinhydrat oder durch Erhitzen von benzoësaurem Hydrazin (B. **35**, 3240); in alkalischer Lösung erleidet das Benzoylhydrazin eine Selbstreduction, indem zunächst Benzalbenzoylhydrazin $C_6H_5CONHN:CHC_6H_5$ (s. u.) und weiterhin Benzalazin (S. 252) entsteht (B. **33**, 2561). Mit Ueberschuss von Benzoëester bildet Hydrazin: sym. **Dibenzoylhydrazin** $(C_6H_5CO.NH)_2$, F. 238°, das auch durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf alkalische Hydrazinlösungen entsteht (C. 1899 I, 1240). Es giebt beim Kochen mit alkoholischem Kali ein Kaliumsalz $(C_6H_5CO)_2N_2HK$; das entsprechende Silbersalz liefert mit Jod: **Azodibenzoyl** $(C_6H_5CO)_2N_2$, F. 118° (B. **33**, 1769). **Tri- und Tetrabenzoylhydrazin**, F. 206° und 238°, erhält man durch weitere Benzoylirung von Dibenzoylhydrazin (C. 1904 II, 97).

Sym. **Benzoylphenylhydrazin**, F. 168° (B. **19**, 1203), wird durch Oxydation mit Quecksilberoxyd oder salpetriger Säure in **Benzoylazobenzol** $C_6H_5CON_2C_6H_5$, rote Prismen, F. 80°, übergeführt (C. 1909 II, 804); letzteres giebt mit HCl ein Additionsproduct, das sich in o-**Chlorphenylbenzoylhydrazin** umlagert (B. **30**, 319):

$$C_6H_5CONH.NClC_6H_5 \longrightarrow C_6H_5CONHNH[1]C_6H_4[2]Cl.$$

as-**Benzoylphenylhydrazin**, F. 70° (B. **26**, 945, R. 816). **Dibenzoylphenylhydrazin** $C_6H_5.CO.N(C_6H_5).NHCOC_6H_5$, F. 177°. **Benzalbenzoylhydrazin** $C_6H_5CO.NHN:CHC_6H_4$, F. 203°, aus Benzoylhydrazin und Benzaldehyd oder aus Benzalazin (S. 252) mit Benzoylchlorid (C. 1900 I, 334).

Das entsprechende Silbersalz $C_6H_5CONAgN:CHC_6H_5$, geht mit Jod in *Diphenylfurodiazol* $C_6H_5C\langle{}^{N.N}_{O}\rangle CC_6H_5$, mit Benzoylchlorid in *Diphenylbenzoyldihydrofurodiazol* $C_6H_5C\langle{}^{N-N.COC_6H_5}_{O-\dot{C}H.C_6H_5}$ über (J. pr. Ch. [2] **70**, 393).

Phenylessigsäurehydrazid, F. 116°. **Hydrozimmtsäurehydrazid**, F. 103°.

8. Acidylazide. **Benzoylazid**, *Stickstoffbenzoyl* $C_6H_5CON\langle{}^{N}_{\ddot{N}}$, F. 29°, entsteht aus Benzoylhydrazin mit Natriumnitrit und Essigsäure (B. **23**, 3023). Es riecht intensiv nach Chlorbenzoyl, ist mit Wasserdämpfen teilweise unzersetzt flüchtig und explodirt beim Erhitzen mit schwacher Detonation. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, ziemlich leicht in Alkohol. Reagirt neutral. Durch Kochen mit Alkalien zerfällt es in *Stickstoffkali* und Benzoësäure (B. **23**, 3029). Beim Erwärmen in Benzollösung wird es glatt in N_2 und Phenylisocyanat gespalten: $C_6H_5CON\langle{}^{N}_{N}\!\!\| \longrightarrow [C_6H_5CON\langle] \longrightarrow C_6H_5N:C:O$ (B. **42**, 2339). Beim Erhitzen mit Alkohol und Wasser entstehen demgemäss ebenfalls unter Entwickelung von N_2 die Umwandlungsproducte des Phenylisocyanats: *Phenylurethan* $C_6H_5NH.COOC_2H_5$ bez. *Carbanilid* $CO(NHC_6H_5)_2$, beim Kochen mit Säurehydraziden acidylirte Semicarbazide (B. **29**, R. 981):

$$C_6H_5CON_3 + C_6H_5CONHNH_2 = N_2 + C_6H_5NHCONHNHCOC_6H_5;$$

mit Brom erhält man ein Bromadditionsproduct des Phenylisocyanats (J. pr. Ch. [2] **52**, 215). Aehnlich verhalten sich die substituirten Benzoylazide: o-, m-, p-**Nitrobenzazid**, F. 36°, 68°, 69°, und p-**Brombenzazid**, F. 46° (J. pr. Ch. [2] **58**, 190). **Phenylessigsäureazid** $C_6H_5CH_2CON_3$ und **Hydrozimmtsäureazid** $C_6H_5CH_2CH_2CON_3$, geben mit Alkohol die Urethane des Benzylamins und Phenylaethylamins (J. pr. Ch. [2] **64**, 297).

Man kann die Azide auch durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen auf die Säurehydrazide erhalten.

Hippurazid $C_6H_5.CO.NH.CH_2CO.N_3$, F. 98°, aus Hippurylhydrazin mit Natriumnitrit und Essigsäure, wird durch Mineralsäuren, Alkali, Ammoniak und Amine unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure zerlegt, durch Kochen mit Alkoholen und mit Wasser giebt es unter N_2-Entwickelung: **Hippenylurethane** $C_6H_5CONHCH_2NHCOOR$ und **Dihippenylharnstoff** $(C_6H_5CONHCH_2NH)_2CO$ (B. **29**, R. 183). Durch Einwirkung von Hippurazid auf Glycocoll, Glycylglycin, Alanin (s. Bd. I) u. s. w. erhält man die Benzoylderivate von Di- und Polypeptiden wie: $C_6H_5CONHCH_2CONHCH_2COOH$, $C_6H_5CONHCH_2CONHCH_2CO.NHCH_2COOH$, $C_6H_5CONHCH_2CONHCH_2CONHCH_2CONHCH_2COOH$ (J. pr. Ch. [2] **70**, 57).

9. Aromatische Monocarbonsäurenitrile.

Die aromatischen Monocarbonsäurenitrile sind durch zahlreiche Reactionen genetisch mit den Hauptklassen der aromatischen Verbindungen verknüpft. Sie entstehen, wie die Fettsäurenitrile, 1. aus den entsprechenden Ammoniumsalzen, 2. aus den entsprechenden Säureamiden durch Wasserentziehung mit P_2O_5, PCl_5 und $SOCl_2$ (B. **26**, R. 401); 3. aus primären Phenylalkylaminen mit Brom und Alkalilauge; 4. aus den Aldoximen durch Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid. Dazu kommt 5. die Bildung durch Destillation aromatischer Monocarbonsäuren mit Rhodankalium oder besser mit Rhodanblei (B. **17**, 1766):

$$2C_6H_5CO_2H + (CNS)_2Pb = 2C_6H_5CN + 2CO_2 + PbS + H_2S.$$

Kernsynthetische Bildungsweisen. 6. Ein unmittelbarer Ersatz der Halogene in den Halogenbenzolen durch die Cyangruppe findet nur ausnahmsweise statt; so beim Leiten von Chlor- und Brombenzol über stark erhitztes Blutlaugensalz, ferner beim Erhitzen von Jodbenzol mit Cyansilber auf 200°. Dagegen setzen sich, ebenso leicht wie die Halogenalkyle, die Phenylcarbinolchloride, z. B. $C_6H_5CH_2Cl$, mit Cyankalium zu Phenylfettsäurenitrilen um.

Ferner sind die Nitrile genetisch mit den Anilinen, Sulfosäuren und Phenolen verknüpft. Man bereitet aus Anilin: 7. Phenylcarbylamin und erhitzt, dann lagert sich letzteres um in das isomere Nitril, 8. Diphenylsulfoharnstoff und erhitzt mit Zink, 9. Phenylsenföl und entschwefelt mit Cu, 10. Formanilid und destillirt mit concentrirter Salzsäure oder mit Zinkstaub (B. **17**, 73), 11. Diazobenzolchlorid und zerlegt mit Cyankalium und Kupfersulfat.

$$C_6H_5NH_2 \begin{cases} \xrightarrow{7.} C_6H_5NC \longrightarrow \\ \xrightarrow{8.} (C_6H_5NH)_2CS \xrightarrow[-C_6H_5NH_2]{-S} \\ \xrightarrow{9.} C_6H_5N{:}CS \xrightarrow{-S} \\ \xrightarrow{10.} C_6H_5NH.CHO \xrightarrow{-H_2O} \\ \xrightarrow{11.} C_6H_5N_2Cl \xrightarrow[-N_2]{KCN} \end{cases} \longrightarrow C_6H_5.C{\equiv}N.$$

Ueber den theoretischen Wert der Bildungsweise 11. s. S. 39.

12. Aus den Alkalisalzen der Benzolsulfosäuren durch Erhitzen mit Cyankalium oder Blutlaugensalz. 13. Aus Triphenylphosphaten durch Destillation mit Cyankalium oder Blutlaugensalz.

14. Alkylbenzylcyanide entstehen aus Natriumbenzylcyanid mit Halogenalkylen $C_6H_5.CHNa.CN + JC_2H_5 = C_6H_5CH(C_2H_5)CN$ (s. u.).

15. Ein directer Ersatz von Benzolwasserstoffatomen durch die Cyangruppe findet statt: a) wenn man in die kochenden, mit Aluminiumchlorid versetzten Kohlenwasserstoffe Cyangas leitet (B. **29**, R. 185), b) bei der Einwirkung von Knallquecksilber C:NOHg auf Benzol und wasserfreies $AlCl_3$ entsteht Benzonitril (80 pct.), während wasserhaltiges $AlCl_3$ zur Bildung von Benzaldoxim führt (B. **36**, 10). Ueber die Einwirkung von Chlor- und Bromcyan auf Benzolkohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid s. B. **33**, 1052.

Eigenschaften und Verhalten. Die Benzonitrile sind indifferente, angenehm riechende Flüssigkeiten oder niedrig schmelzende feste Körper. Von ihren zahlreichen Reactionen sei auf ihre Umwandlung durch Kochen mit Alkalien oder Mineralsäuren in die entsprechenden Carbonsäuren, durch nascirenden Wasserstoff, am besten aus Alkohol und Natrium, in primäre Amine hingewiesen. Sie vereinigen sich mit Jodwasserstoff zu *Amidjodiden*, mit Alkoholen und Salzsäure zu *Imidoaethern*, mit Ammoniak und Anilinen zu *Amidinen*, und mit Hydroxylamin zu *Amidoximen*.

Benzonitril, *Cyanbenzol* $C_6H_5.CN$, Kp. 191°, D_0 1,023, ist isomer mit Phenylcarbylamin (S. 99). Es wird am besten nach Bildungsweise 5. aus Benzoësäure oder nach 12. aus benzolsulfosaurem Kalium gewonnen. Es bildet ein nach Bittermandelöl riechendes Oel. In rauchender Schwefelsäure gelöst oder mit Natrium gekocht sowie auch unter dem Einfluss anderer Condensationsmittel polymerisirt sich Benzonitril zu *Kyaphenin* (s. d.) $C_3N_3(C_6H_5)_3$. Durch Nitriren von Benzonitril entsteht fast ausschliesslich m-Nitrobenzonitril (S. 76).

Alphylcyanide: o-, m-, p-**Tolunitril**, *Cyantoluole* $CH_3C_6H_4CN$, Kp. 203°, 213° und 218° (F. 29°). p-**Xylylsäurenitril**, Kp. 231° (B. **18**, 1712). 1,3-**Xylyl-4-säurenitril**, F. 24°, Kp. 222° (B. **21**, 3082). **Cumonitril** $(CH_3)_2CH[4]C_6H_4[1]CN$, Kp. 244°.

Phenylfettsäurenitrile: **Benzylcyanid**, *Phenylacetonitril* $C_6H_5CH_2CN$, Kp. 232°, $D._{18}$ 1,014, isomer mit den drei Tolunitrilen. Ueber seine Gewinnung aus dem aetherischen Oel der Kapuzinerkresse *Tropaeolum majus* und der Gartenkresse *Lepidium sativum* s. B. **32**, 2335. Man stellt es durch Einwirkung von Cyankalium auf Benzylchlorid dar. Durch Verseifen giebt es Phenylessigsäure oder α-Toluylsäure (S. 269), durch Reduction β-Phenylaethylamin (S. 240), durch Nitriren hauptsächlich p-Nitrobenzylcyanid.

Aehnlich wie im Acetessigester und im Malonester ist der Wasserstoff der an die reactivirenden Gruppen C_6H_5 und CN gebundenen CH_2-Gruppe leicht ersetzbar. Durch Einwirkung von Natriumaethylat entsteht aus Benzylcyanid die Mononatriumverbindung, die sich mit Halogenalkylen zu Alkylbenzylcyaniden (s. Bildungsweise 14, S. 279) umsetzt (B. **21**. 1291, R. 197: **22**, 1238; **23**, 2070).

Mit Natriumaethylat und salpetriger Säure geht das Benzylcyanid in *Isonitrosobenzylcyanid* $C_6H_5C(:NOH)CN$, mit Natriumaethylat und Aethylnitrat in *Isonitrobenzylcyanid* $C_6H_5C(:NOOH)CN$, mit Natriumaethylat und

Benzaldehyd in α-Phenylzimmtsäurenitril $C_6H_5C(CN):CH.C_6H_5$ über (B. **22**, R. 199). An α,β-ungesättigte Säureester und Ketone addirt es sich ähnlich wie Natriummalonester.

Methylbenzylcyanide, o-, m-, p-*Tolylacetonitril* $CH_3.C_6H_4.CH_2CN$, Kp. 244°, 241°, 243° (F. 18°) (B. **18**, 1281; **21**, 1331).

β-Phenylpropionitril, *Hydrozimmtsäurenitril* $C_6H_5CH_2CH_2CN$, Kp. 261° (corr.), ist aus dem aetherischen Oel der Brunnenkresse *Nasturtium officinale* gewonnen worden.

α-Phenylpropionitril, *Hydratropasäurenitril* $C_6H_5CH(CH_3)CN$, Kp. 231° (A. **250**, 123, 137).

B. Benzenylverbindungen.

Ausser den Benzonitrilen gehören die Körperklassen 10 bis 31 (S. 289) zu den Benzenylverbindungen.

10. Amidhalogenide. 11. Imidchloride. 12. Phenylhydrazidimidchloride.

Benzamidchlorid $C_6H_5CCl_2NH_2$ (?) entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in eine aetherische Benzonitrillösung (B. **10**, 1891); es bildet wahrscheinlich das erste Einwirkungsproduct von PCl_5 auf Benzamid, das jedoch unter den Entstehungsbedingungen zum Teil in Benzonitril und HCl gespalten wird, zum Teil sich mit dem entstandenen $POCl_3$ zu phosphorhaltigen Verbindungen wie $C_6H_5CCl_2NHPOCl_2$ und $C_6H_5CCl:NPOCl_2$ vereinigt (C. 1909 II, 814). **Benzamidbromid** $C_6H_5CBr_2NH_2$, F. 70° (A. **149**, 307). **Benzamidjodid** $C_6H_5CJ_2NH_2$, F. 140° u. Z. (B. **25**, 2536), entsteht beim Eingiessen von Benzonitril in conc. wässerige Jodwasserstoffsäure.

Dimethylbenzamidchlorid $C_6H_5CCl_2N(CH_3)_2$, F. 36°, aus dem Amid mit Phosgen oder PCl_5. Beim Erhitzen zerfallen die dialkylirten Benzamidchloride unter Abspaltung von ein oder zwei Molecülen Chloralkyl in Alkylbenzimidchloride bez. Benzonitril, welch letzteres zum Theil zu *Kyaphenin* polymerisirt wird (B. **37**, 2812):

$$C_6H_5CCl_2N(CH_3)_2 \xrightarrow{-CH_3Cl} C_6H_5CCl{:}NCH_3 \xrightarrow{-CH_3Cl} C_6H_5C{:}N.$$

Ueber die Anwendung dieser Reaction zur Aufspaltung cyclischer secundärer Basen vgl. unter Piperidin.

Benzanilidchlorjodid $C_6H_5CClJ.NHC_6H_5$, F. 106° u. Z., aus Benzanilidimidchlorid und HJ (C. 1905 I, 442). **Methylbenzimidchlorid** $C_6H_5CCl:NCH_3$, aus Methylbenzamid mit PCl_5.

Benzanilidimidchlorid $C_6H_5CCl:NC_6H_5$, F. 40°, Kp. 310°, entsteht aus Benzanilid mit PCl_5 (Wallach, A. **184**, 79) und aus Benzophenonoxim $(C_6H_5)_2C:N.OH$ mit PCl_5, durch intramoleculare Atomverschiebung des Chlorides $(C_6H_5)_2C:NCl$. Durch Wasser oder Alkohol wird es in Salzsäure und Benzanilid zerlegt. Durch Umsetzung mit Natriumazid entsteht *Diphenyltetrazol* (s. d.). Andere Umwandlungen des Benzanilidimidchlorides vgl. Benzimidoaether und Thiobenzanilid S. 281. Durch Einwirkung von Benzanilidimidchlorid auf Natriumacetessigester oder Natriummalonsäureester entstehen *Anilbenzenyl*verbindungen, β-Ketonsäureabkömmlinge, die durch Erhitzen in Phenylchinolincarbonsäuren (s. d.) übergehen.

Benzphenylhydrazidimidchlorid $C_6H_5CCl:N.NHC_6H_5$, F. 131°, entsteht aus dem Einwirkungsproduct von PCl_5 auf sym. Benzoylphenylhydrazin $C_6H_5.CCl:N.N(C_6H_5)POCl_2$ durch Alkohol (B. **27**, 2122).

Dibenzhydrazidchlorid $C_6H_5CCl:N.N:ClCC_6H_5$, F. 123°, aus sym. Dibenzoylhydrazin und PCl_5. Es kann leicht in heterocyclische Verbindungen übergeführt werden: 1. beim Kochen mit Wasser liefert es *Diphenylfuro-*

diazol, 2. mit P_2S_5 *Diphenylthiodiazol*, 3. mit Ammoniak oder primären Aminen *Diphenylpyrrodiazole*, 4. mit Hydroxylamin N-*Oxydiphenylpyrrodiazol*, 5. mit Hydrazin *Diphenyldihydrotetrazin* (J. pr. Ch. [2] **73**, 277):

$$C_6H_5C\langle{}^{N-N}_{Cl\ Cl}\rangle CC_6H_5 \left\{ \begin{array}{ll} \xrightarrow{H_2O} C_6H_5C\langle{}^{N.N}_{O}\rangle CC_6H_5 & \text{Diphenylfuro-[bb}_1\text{]-diazol} \\ \xrightarrow{P_2S_5} C_6H_5C\langle{}^{N.N}_{S}\rangle CC_6H_5 & \text{Diphenylthio-[bb}_1\text{]-diazol} \\ \xrightarrow{NH_3} C_6H_5C\langle{}^{N.N}_{NH}\rangle CC_6H_5 & \text{c-Diphenylpyrro-[bb}_1\text{]-diazol} \\ \xrightarrow{NH_2OH} C_6H_5C\langle{}^{N.N}_{N(OH)}\rangle CC_6H_5 & \text{N-Oxy-c-diphenyl-pyrro-[bb}_1\text{]-diazol} \\ \xrightarrow{NH_2.NH_2} C_6H_5C\langle{}^{N——N}_{NH.NH}\rangle CC_6H_5 & \text{N,v-Dihydro-c-diphenyltetrazin.} \end{array} \right.$$

13. Imidoaether aromatischer Carbonsäuren: Die Chlorhydrate von Imidoaethern entstehen durch Einwirkung von Salzsäure auf die alkoholische Lösung der Nitrile (Pinner, B. **16**, 1654; **21**, 2650; **23**, 2917). In Form ihrer methylschwefelsauren Salze erhält man sie durch Addition von Dimethylsulfat an prim. und sec. Säureamide. Durch Wasser werden die Imidoaetherchlorhydrate in Säureester und Salmiak zerlegt. Benzalkylimidchloride (s. o.) setzen sich mit Natriumalkoholaten zu Benzalkylimidoaethern um; diese letzteren werden durch Einwirkung von Jodalkylen oder durch Hitze in tertiäre Benzamide umgelagert (C. 1903 I, 833, 876):

$$C_6H_5C\langle{}^{NCH_3}_{Cl} \longrightarrow C_6H_5C\langle{}^{NCH_3}_{OCH_3} \longrightarrow C_6H_5CON(CH_3)_2.$$

Durch Natriumamalgam in saurer Lösung wird der Benzimidoaether zu Benzaldehyd reducirt (B. **35**, 3039). Die Benzimidoaether liefern mit Ammoniak: *Benzamidin* (s. d.), mit Hydroxylamin: *Benzamidoxim* (s. d.), mit Hydrazin: *Benzenylhydrazidin* (s. d.).

Cyclische Imidoaether aromatischer Carbonsäuren sind:

$$C_6H_5.C\langle{}^{O-CH_2}_{N-CH_2} \qquad C_6H_5.C\langle{}^{O-CH_2}_{N-CH_2}\rangle CH_2 \qquad C_6H_5C\langle{}^{O[1]}_{N[2]}\rangle C_6H_4$$

μ-Phenyloxazolin μ-Phenylpentoxazolin μ-Phenylbenzoxazol (s. d.).

Benzimidomethylaether $C_6H_5C(NH)OCH_3$, $Kp._{13}$ 96°, und **Benzimidoaethylaether** $C_6H_5C(NH)OC_2H_5$, $Kp._{15}$ 102°, sind Oele, die aus ihren Chlorhydraten durch Sodalösung abgeschieden werden. Der Aethylaether wird auch aus Benzamidsilber (S. 274) mit Jodaethyl erhalten. Aehnlich entsteht aus Dibenzamidsilber (S. 275) mit Jodaethyl: **Benzoylbenzimidoaethylaether** $C_6H_5C(NCOC_6H_5)OC_2H_5$, F. 65° (C. 1898 I, 569). **n-Methylbenzimidomethylaether** $C_6H_5C(NCH_3)OCH_3$, $Kp._{12}$ 94°.

14. Thiamide aromatischer Carbonsäuren. **Thiobenzamid** $C_6H_5.CSNH_2$ oder $C_6H_5C(SH)NH$, F. 116°, entsteht beim Einleiten von H_2S in die mit Ammoniak versetzte alkoholische Benzonitrillösung (B. **23**, 158) und aus Benzylamin mit Schwefel bei 180° (A. **259**, 304). Durch Zink und Salzsäure wird es in Benzylamin (S. 240), durch Jod in *Dibenzenylazosulfim* (s. d.) $C_6H_5C\langle{}^{N-S}_{N=\dot{C}.C_6H_5}$ (B. **25**, 1588), durch Aethylenbromid in μ-*Phenylthiazolin* (s. u.), mit Trimethylenbromid in μ-Phenylpenthiazolin (s. Imidothioaether), mit Aethylendiamin in *Benzenylaethylendiamin* (s. d.) $C_6H_5.C\langle{}^{NH-CH_2}_{N——\dot{C}H_2}$ (B. **25**, 2134) übergeführt. **Methylthiobenzamid** $C_6H_5CSNHCH_3$, F. 79°, aus Phenylmagnesiumbromid und Methylsenföl (B. **37**, 877).

Thiobenzanilid $C_6H_5.CSNH.C_6H_5$, F. 98°, gelbe Tafeln oder Prismen. Es bildet sich 1. aus Benzenylphenylamidin mit H_2S bei 100°, 2. mit CS_2 neben Rhodanwasserstoffsäure bei 110° (A. **192**, 29), 3. aus Benzanilidchlorid mit H_2S, 4. aus Benzamid mit P_2S_5, 5. aus Phenylsenföl, Benzol und Aluminiumchlorid (B. **25**, 3525; J. pr. Ch. [2] **59**, 572), 6. aus Phenylsenföl und Phenylmagnesiumbromid (S. 171) (B. **36**, 587). Durch Erhitzen und durch Oxydation geht es in Benzenylamidothiophenol (S. 241) über.

Selenbenzamid $C_6H_5CSeNH_2$, F. 102°, goldglänzende Nadeln, entsteht aus Benzonitril und SeH_2. Durch Jod wird es zu *Dibenzenylazoselenim* $C_6H_5C\langle{N-Se \atop N=\dot{C}.C_6H_5}$ oxydirt (B. **37**, 2550).

15. Imidothioaether aromatischer Carbonsäuren entstehen in Form der Chlorhydrate aus Nitrilen, Mercaptanen und Salzsäure (vgl. Imidoaether). Als cyclische Imidothioaether der Benzoësäure sind folgende Verbindungen aufzufassen:

$C_6H_5C\langle{S-CH_2 \atop N-\dot{C}H_2}$ μ-Phenylthiazolin

$C_6H_5C\langle{S-CH_2 \atop N-CH_2}\rangle CH_2$ μ-Phenylpenthiazolin

$C_6H_5C\langle{S[1] \atop N[2]}\rangle C_6H_4$ μ-Phenylbenzothiazol (s. d.).

Benzimidothioaethylaether $C_6H_5.C(NH)S.C_2H_5$, ölförmig, zerfällt leicht in Benzonitril und Mercaptan (A. **197**, 348). Durch Erhitzen der Na-Salze von Xanthogensäuren mit Benzalkylimidchloriden (S. 280) in Benzollösung erhält man die stark rot gefärbten sog. Imidoxanthide: **Benzphenylimidoaethylxanthid** $C_6H_5C(NC_6H_5)SCSOC_2H_5$, F. 98°, granatrote Prismen (B. **35**, 2470). **Benzimidothiophenylaether** $C_6H_5C(NH)SC_6H_5$, F. 48° (B. **36**, 3465).

Amidine aromatischer Monocarbonsäuren entstehen aus den Nitrilen, Imidoaethern, Imidchloriden und Thioamiden mit Ammoniak und Ammoniakbasen. Den cyclischen Imidoaethern und Imidothioaethern entsprechen die cyclischen Amidine:

$C_6H_5.C\langle{NH-CH_2 \atop N-\dot{C}H_2}$ μ-Phenylglyoxalidin

$C_6H_5.C\langle{NH-CH_2 \atop N-CH_2}\rangle CH_2$ m-Phenyltetrahydropyrimidin

$C_6H_5.C\langle{NH[1] \atop N-[2]}\rangle C_6H_4$ μ-Phenylbenzimidazol (s. d.).

Benzamidin[1]), *Benzenylamidin* $C_6H_5.C\langle{NH_2 \atop NH}$, F. 75 bis 80°, entsteht aus seinem Chlorhydrat $C_7H_8N_2.HCl + 2H_2O$, glasglänzende Krystalle, F. 72°, wasserfrei 169° (A. **265**, 130). Silbersalz $C_6H_5.C(=NAg)NH_2$. — Das Benzamidin ist eine stärkere Base als Ammoniak. Hydroxylamin führt es unter Austausch der NH-Gruppe gegen die N(OH)-Gruppe in ein Amidoxim über. Diazobenzol giebt mit Benzamidin: *Benzamidindiazobenzol* (s. w. u.); Benzaldehyd: **Benzalbenzamidin**, F. 175° (B. **34**, 3029); Phenylisocyanat: **Benzenyldiphenyldiureïd** $C_6H_5.C(:N.CONHC_6H_5).NHCO.NHC_6H_5$, F. 172°; Phenylsenföl: **Benzamidinphenylthioharnstoff** $C_6H_5.C(:NH).NH.CS.NH.C_6H_5$, F. 125°; Chlorkohlensäureaether: **Benzamidinurethan** $C_6H_5.C(:NH).NHCO_2C_2H_5$, F. 58°, das beim Erhitzen in *Diphenyloxykyanidin* übergeht; Phosgen: **Dibenzamidinharnstoff** $CO(NH.C(:NH).C_6H_5)_2$, F. 289° und *Diphenyloxykyanidin*. — Merkwürdig ist die Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzamidin, bei der die *Benzenyldioxytetrazotsäure* (S. 283) entsteht.

Heteroringbildungen des Benzamidins. Beim Erhitzen für sich geht das Benzamidin in *Kyaphenin* über; durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in *Diphenylmethylkyanidin*, mit Trimethylenbromid in *Trimethylen-*

---

1) Die Imidoaether und ihre Derivate, Pinner, 1892, S. 152 u. a. m.

benzamidin oder μ-*Phenyltetrahydropyrimidin*; mit Acetylaceton in *Phenyldimethylpyrimidin*; mit Acetessigester in *Phenylmethyloxypyrimidin*:

Ausgangsstoff: $C_6H_5C\langle{}^{NH_2}_{NH}$

Reagens	Product	
Hitze →	$C_6H_5.C\langle{}^{N=C(C_6H_5)}_{N-C(C_6H_5)}\rangle N$	Kyaphenin.
$(CH_3CO)_2O$ →	$C_6H_5.C\langle{}^{N=C(C_6H_5)}_{N-C(CH_3)}\rangle N$	Diphenylmethylkyanidin (B. **25**, 1624).
$BrCH_2CH_2CH_2Br$ →	$C_6H_5.C\langle{}^{NH-CH_2}_{N-CH_2}\rangle CH_2$	Phenyltetrahydropyrimidin (B. **26**, 2122).
$(CH_3CO)_2CH_2$ →	$C_6H_5.C\langle{}^{N=C(CH_3)}_{N-C(CH_3)}\rangle CH$	Phenyldimethylpyrimidin.
$CH_2CO_2C_2H_5$ / $COCH_3$ →	$C_6H_5.C\langle{}^{N=C(CH_3)}_{N-C(OH)}\rangle CH$	Phenylmethyloxypyrimidin.

Ausser dem Benzamidin sind eine ganze Anzahl anderer aromatischer Amidine bekannt, auch zahlreiche Alkyl-, Phenyl- und Benzylsubstitutionsproducte der einfachen Amidine. Wie aus der Beschreibung des Benzamidins hervorgeht, sind die Amidine ungemein reactionsfähige Verbindungen, deren Untersuchung die Chemie der Stickstoffkohlenstoff-Ringsysteme wesentlich förderte. **Phenylbenzamidin** $C_6H_5C(NH)NHC_6H_5$, F. 114°, entsteht durch Einwirkung von Na auf ein Gemisch von Benzonitril und Anilin (J. pr. Ch. [2] **67**, 445). Ueber die Acidylirung des Phenylbenzamidins und die dabei auftretenden Umlagerungen s. C. 1903 II, 830. **Diphenylbenzamidin** $C_6H_5C(NC_6H_5)NHC_6H_5$, F. 144°, ist ein Chromogen, indem es durch Einführung von Amidogruppen *gelbe Farbstoffe* liefert (C. 1898 II, 1049). **Trialkylbenzamidine** s. B. **37**, 2678.

17. Dioxytetrazotsäuren. Die freie **Benzenyldioxytetrazotsäure** $C_6H_5.C\langle{}^{N=N.OH}_{N-NO}$ (?) ist nicht bekannt, ihr Benzamidinsalz, F. 178°, bildet sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzamidin. Durch Reduction mit Natriumamalgam entstehen aus dem benzenyldioxytetrazotsauren Kalium: **Benzenyloxytetrazotsäure** $C_7H_6N_4O + H_2O$, F. 175° unter Verpuffung, und **Benzenyltetrazotsäure** (Lossen, A. **263**, 73; **265**, 129), Verbindungen, welche zu der Gruppe der heterocyclischen *Tetrazole* oder *Pyrrotriazole* gehören.

18. Hydrazidine oder **Amidrazone** aromatischer Monocarbonsäuren. Im Anschluss an das Phenylhydrazin waren einige Vertreter der aliphatischen Phenylhydrazidine zu besprechen. Die einfachen aromatischen Hydrazidine entstehen durch Einwirkung von Hydrazin auf Imidoaether. Am eingehendsten untersucht ist das

Benzenylhydrazidin $C_6H_5.C\langle{}^{NH.NH_2}_{NH}$ oder $C_6H_5.C\langle{}^{N.NH_2}_{NH_2}$, eine nicht in reinem Zustand aus den Salzen abgeschiedene Verbindung. Seine Benzoylverbindung $C_6H_5C(:NH)NH.NH.COC_6H_5$ schmilzt bei 188°, spaltet langsam schon bei 120° Wasser ab, um in c-*Diphenyltriazol* überzugehen, während sie mit salpetriger Säure, *Dibenzenylisazoxim* oder *Diphenylfuro*-(bb_1)-*diazol* (s. d.) bildet.

Neben dem Benzenylhydrazidin bildet sich bei der Einwirkung von Hydrazidin auf Benzimidoaether: **Dibenzenylhydrazidin** $C_6H_5.C(:NH).NH.NH$

$(NH:)C.C_6H_5$ oder $C_6H_5C(NH_2):N—N:(NH_2):C.C_6H_5$, F. 202°, und *Diphenyldihydrotetrazin* (s. d.). Mit salpetriger Säure geht das Benzenylhydrazidin in *Phenyltetrazotsäure* (s. d.) über.

$$C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup OC_2H_5\\ \diagdown\!\!\diagdown NH\end{matrix} \xrightarrow{NH_2NH_2} \begin{cases} C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup NH.NH_2\\ \diagdown\!\!\diagdown NH\end{matrix} & \text{Benzenylhydrazidin} \\ C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup NH_2NH_2\diagdown\\ \diagdown\!\!\diagdown N\text{———}N\diagup\!\!\diagup\end{matrix}C.C_6H_5 & \text{Dibenzenylhydrazidin} \\ C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup NHNH\text{—}\diagdown\\ \diagdown\!\!\diagdown N\text{———}N\diagup\!\!\diagup\end{matrix}C.C_6H_5 & \text{Diphenyldihydrotetrazin} \end{cases}$$

$$C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup N.NH_2\\ \diagdown NH_2\end{matrix} \xrightarrow{NOOH} C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup N\text{—}NH\\ \diagdown N{=}\dot{N}\end{matrix} \quad \text{c-Phenyltetrazotsäure}$$

$$C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup N\text{—}NH\\ \diagdown NH_2\dot{C}OC_6H_5\end{matrix} \begin{cases} \xrightarrow{Hitze} C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup NH\text{—}N\\ \diagdown\!\!\diagdown N\text{—}\ddot{C}.C_6H_5\end{matrix} & \text{c-Diphenyltriazol} \\ \xrightarrow{NOOH} C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup N\text{—}N\\ \diagdown O\text{—}\ddot{C}.C_6H_5\end{matrix} & \text{Dibenzenylisazoxim Diphenylfuro[bb}_1\text{]diazol.} \end{cases}$$

Das Diphenyldihydrotetrazin lagert sich mit Säuren leicht in *Isodiphenyldihydrotetrazin* um; an der Luft oxydirt es sich zu *Diphenyltetrazin* (Pinner B. **27**, 3273; **28**, 465; A. **297**, 221; **298**, 1):

$$C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup NH\text{—}N\diagdown\\ \diagdown\!\!\diagdown N\text{—}NH\diagup\end{matrix}C.C_6H_5 \leftarrow C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup NH\text{—}NH\diagdown\\ \diagdown\!\!\diagdown N\text{———}N\diagup\!\!\diagup\end{matrix}C.C_6H_5 \xrightarrow{O} C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup N{=}N\diagdown\\ \diagdown\!\!\diagdown N\text{—}N\diagup\!\!\diagup\end{matrix}C.C_6H_5$$

19. Nitrazone; Nitrosazone oder **Phenylazoxime:** Diese Abkömmlinge der Benzoësäuren werden nach denselben Methoden wie die entsprechenden Fettsäurederivate (S. 163) gewonnen:

Benzenylnitrazon, *Phenylnitroformaldehydrazon* $C_6H_5C\begin{matrix}\diagup NO_2\\ \diagdown\!\!\diagdown NNHC_6H_5\end{matrix}$ bez. $C_6H_5C\begin{matrix}\diagup NOOH\\ \diagdown\!\!\diagdown N:NC_6H_5\end{matrix}$, F. 102°, bildet sich aus Phenylnitromethan oder auch aus Nitromethan selber durch Einwirkung von Diazobenzol. Am besten erhält man es aus Benzaldehydphenylhydrazon mit Amylnitrit oder N_2O_4 (C. 1908 II, 945); dabei entsteht als Zwischenproduct Benzenylnitrosazon $C_6H_5C(NO):NNHC_6H_5$ bez. dessen stabileres Umlagerungsproduct

Phenylazobenzaldoxim $C_6H_5C\begin{matrix}\diagup NOH\\ \diagdown\!\!\diagdown N:NC_6H_5\end{matrix}$, F. 135°; man erhält letzteres aus Benzaldehydphenylhydrazon mit Amylnitrit und Pyridin. Aus Phenylnitroformaldehydrazon entsteht durch Reduction mit Schwefelammon zunächst **Phenylhydrazobenzaldoxim** $C_6H_5C(NOH)NHNHC_6H_5$, das durch Eisenchlorid zu Phenylazobenzaldoxim oxydirt wird; der Methylester des Phenylnitroformaldehydrazons $C_6H_5C(NOOCH_3):NNHC_6H_5$, F. 92°, zerfällt beim Kochen mit Alkohol in Formaldehyd und Phenylazobenzaldoxim (B. **34**, 2019; **35**, 1091; **36**, 62, 90). m-**Nitrobenzenylnitrosazon** $NO_2C_6H_4C(NO):N NHC_6H_5$, F. 98° u. Zers., wird durch Natriumaethylat oder Pyridin in **Phenylazo-m-nitrobenzaldoxim** $NO_2C_6H_4C(NOH).N:NC_6H_5$, F. 183° u. Z., umgelagert. Die Nitrosazone verlieren leicht, schon beim Kochen mit Aether, Stickoxyd und die Reste gehen verschiedene Condensationen ein (B. **36**, 92).

20. Formazylverbindungen aromatischer Monocarbonsäuren (vgl. S. 165). **Formazylbenzol** $C_6H_5C\begin{matrix}\diagup N{=}N.C_6H_5\\ \diagdown\!\!\diagdown N\text{—}NHC_6H_5\end{matrix}$, F. 173°, bildet rote Blättchen mit grünlichem Metallglanz. Es entsteht 1. aus Benzaldehydphenylhydrazon mit Diazobenzol in alkalischer Lösung (B. **27**, 1690); 2. aus Benzenylamidoxim (S. 288) und Phenylhydrazin (B. **27**, 160); 3. aus Benzphenylhydrazidimidchlorid (S. 280) mit Phenylhydrazin. Die Heteroringbildungen von

Formazylverbindungen wurden früher bereits erwähnt, vgl. S. 166. Formazylbenzol giebt mit Schwefelsäure in Eisessig *Phenphenyltriazin* (s. d.), durch Oxydation *Triphenyltetrazoliumhydroxyd*:

$$C_6H_5.C\langle{N=N.C_6H_5 \atop N-NHC_6H_5} \begin{cases} \xrightarrow{-C_6H_5NH_2} C_6H_5C\langle{N=N-[1] \atop N \text{———} [2]}\rangle C_6H_4 & \text{Phenphenyltriazin} \\ \xrightarrow{+O} C_6H_5C\langle{N=N(OH)C_6H_5 \atop N-\dot{N}C_6H_5} & \text{Triphenyltetrazoliumhydroxyd.} \end{cases}$$

Guanazylbenzol $C_6H_5C\langle{N.NHC(NH_2):NH \atop N:NC_6H_5}$, orangegelbe Prismen, F. 199°, entsteht durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Benzalamidoguanidin, das Condensationsproduct von Benzaldehyd und Amidoguanidin (s. Bd. I). Durch Oxydation mit Salpetersäure liefert das Guanazylbenzol: *Diphenyltetrazol* (B. **30**, 444; **31**, 2353).

21. Hydroxamsäuren, ihre Aether und Ester. Bei dem Benzamid wurden die beiden Structurformeln erwähnt, die für das Benzamid theoretisch möglich sind: die *Benzamid*formel und die *Benzimido*säureformel. Denkt man sich in diesen Formeln ein Wasserstoffatom am Stickstoff durch die Hydroxylgruppe ersetzt, so erhält man die beiden für eine Hydroxamsäure theoretisch möglichen Formeln:

$$C_6H_5.C\langle{NH_2 \atop O} \text{ oder } C_6H_5C\langle{NH \atop OH}; \qquad C_6H_5C\langle{NHOH \atop O} \text{ oder } C_6H_5C\langle{NOH \atop OH}$$

Benzamid — Benzhydroxamsäure.

Für die Carbonsäureamide zieht man die Amidformel vor, von der Imidosäureformel leiten sich die Imidoaether ab. Für die Benzhydroxamsäuren hält man die Oximidosäureformel für wahrscheinlicher. Den Imidchloriden entsprechen *Hydroximsäurechloride*, den Amidinen entsprechen *Amidoxime* und *Hydroxamoxime*, den *Hydrazidinen* entsprechen *Hydrazidoxime*.

Während die freie Benzhydroxamsäure und ihre Homologen nur in je einer Form bekannt geworden sind, treten manche aetherartige Abkömmlinge der Hydroxamsäuren »in mehreren gleich zusammengesetzten Modificationen« auf, »deren nachgewiesene Verschiedenheit sich bislang nicht in befriedigender Weise als Structurverschiedenheit deuten liess« (W. Lossen, A. **281**, 169). Wie die Isomerie der Oxime hat man auch die Isomerieerscheinungen der Benzhydroxamsäureaether auf Stickstoffstereochemie zurückgeführt, also α- und β-Aethylbenzhydroxamsäuren durch folgende Raumformeln voneinander unterschieden (Werner, B. **25**, 33):

$$\begin{matrix} C_6H_5.C-OC_2H_5 \\ HO\ddot{N} \end{matrix} \text{ Aethylsynbenzhydroxamsäure } (\alpha\text{-}) \qquad \begin{matrix} C_6H_5.C-OC_2H_5 \\ \ddot{N}.OH \end{matrix} \text{ Aethylantibenzhydroxamsäure } (\beta\text{-})$$

Die krystallographische Untersuchung ergab, dass manche Klassen amidartiger Derivate des Hydroxylamins in polymorphen Modificationen auftreten.

Benzhydroxamsäure $C_6H_5.C(:NOH).OH$, F. 124° und **Dibenzhydroxamsäure** oder **Benzhydroxamsäurebenzoylester** $C_6H_5C(:NOCOC_6H_5)OH$, F. 161°, entstehen durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Hydroxylamin. Die Benzhydroxamsäure entsteht auch durch Oxydation von Benzaldoxim mit Caro'schem Reagens, aus Phenylnitromethan $C_6H_5CH_2NO_2$ (S. 239) durch Isomerisation mittelst Alkali, aus Benzaldehyd durch Umsetzung mit Benzolsulfhydroxamsäure (S. 174) oder mit Nitrohydroxlyaminsäure (B. **34**, 2023; **35**, 51; C. 1901 II, 99, 770; 1904 I, 24). Lässt man auf Benzhydroximsäurechlorid (s. u.) Silberbenzoat einwirken, so entsteht zunächst ein Isomeres

der Dibenzhydroxamsäure, F. 95°, das sich leicht spontan in das höher schmelzende Isomere umlagert, nebenbei unter Abspaltung von Benzoësäure eine gewissse Menge *Diphenylfuroxan* (S. 288) bildend. Einige substituirte Benzhydroximsäurechloride liefern nur die entsprechenden Diphenylfuroxane (B. **32**, 1654). Beim Erwärmen von Benzhydroxamsäure mit Thionylchlorid in Benzollösung entsteht unter intramolecularer Atomverschiebung Phenylisocyanat (C. 1907 I, 633):

$$C_6H_5C(:NOH)OH + SOCl_2 = C_6H_5N:C:O + SO_2 + 2HCl.$$

Das Kaliumsalz der Dibenzhydroxamsäure wird durch Wasser, besonders beim Erhitzen, unter Abspaltung von benzoësaurem Kalium und intermediärer Umlagerung in Phenylisocyanat, in s-*Diphenylharnstoff* und CO_2 zersetzt:

$$2C_6H_5C(:NOCOC_6H_5).OK + H_2O = 2C_6H_5COOK + CO(NHC_6H_5)_2 + CO_2.$$

Aehnlich verhalten sich auch andere Acidylderivate der Benzhydroxamsäure: sie geben beim Erwärmen mit Ammoniak *Monophenylharnstoff*, mit Alkohol *Phenylurethan*, d. h. Umwandlungsproducte des Phenylisocyanats (A. **309**, 189). Die dabei anzunehmende Umlagerung erinnert an die der Bromamide von Carbonsäuren (Hofmann), der Säureazide (Curtius, S. 277) und der Ketoxime (Beckmann, S. 261) (vgl. B. **42**, 2336). Da sich der s-Diphenylharnstoff mit Salzsäure in Anilin und CO_2 spalten lässt, so ist man im Stande mit Hilfe dieser, der Verallgemeinerung fähigen Reactionen die Benzoësäure in Anilin umzuwandeln, die CO_2H-Gruppe durch die NH_2-Gruppe zu ersetzen (A. **175**, 313).

Auch die Alkylaether der Dibenzhydroxamsäure sind in zwei Modificationen bekannt: α-(syn)-**Methylaether**, F. 53°, β-(anti)-**Methylaether**, F. 55°; α-(syn)-**Aethylaether**, F. 58°, β-(anti)-**Aethylaether**, F. 63° (A. **205**, 281; **281**, 235). Die α-Verbindungen entstehen aus dem Silbersalz der Dibenzhydroxamsäure durch Jodalkyle, die β-Verbindungen aus den Alkylhydroximsäuren mit Benzoylchlorid und Alkalilauge.

Benzhydroximsäurealkylaether oder **Alkylbenzhydroximsäuren** $C_6H_5C(:NOH)OR'$ entstehen aus Benzimidoaethern und Hydroxylaminchlorhydrat, aus Dibenzhydroxamsäurealkylaethern durch Spaltung (A. **251**, 211). Sie treten in zwei Modificationen auf, welche dadurch unterschieden werden können, dass die α- oder Syn-Formen mit PCl_5 durch Beckmann'sche Umlagerung Phenylcarbaminsäureaether oder deren Umwandlungsproducte liefern:

$$\begin{matrix} C_6H_5COCH_3 \\ HON \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} OCOCH_3 \\ C_6H_5NH \end{matrix},$$

während die β- oder Anti-Formen mit PCl_5 Phosphorsäureaether der Alkylbenzhydroximsäuren geben (B. **29**, 1146). α-(syn)-**Methylaether**, F. 64°, geht leicht in eine physikalisch isomere, gleichfalls der Syn-Form angehörige Modification, F. 101°, über (vgl. B. **29**, 1150), β-(anti)- **Methylaether**, F. 44°; α-(syn)-**Aethylaether**, F. 53°; β-(anti)-**Aethylaether**, F. 68°. — Von den Alkylbenzhydroximsäuren leiten sich wiederum Alkyl- und Acidylaether ab.

Tribenzoylhydroxylamin $C_6H_5.C(:NOCOC_6H_5)O.COC_6H_5$, entsteht in drei Modificationen bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Hydroxylaminchlorhydrate: α-Modification, F. 100°; β-Modification, F. 141°; γ-Modification, F. 112°. Mit Salzsäure gehen die α- und γ-Modification in die β-Modification über (A. **281**, 276).

Thiobenzhydroxamsäure $C_6H_5C\begin{matrix}\diagup SH \\ \diagdown NOH\end{matrix}$, leicht zersetzliches Oel, entsteht

durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Dithiobenzoësäure. Dibenzoylverb., F. 92⁰ (C. 1909 II, 1552).

22. Benzhydroximsäurehaloide. Es sind sowohl die freien Chloride, als auch Aether der Fluoride, Chloride und Bromide bekannt. Die freien Chloride entstehen aus den entsprechenden Benzaldoximen durch Behandlung mit Chlor in Chloroformlösung. Die Aether entstehen aus den Amidoximaethern durch Behandlung mit Halogenwasserstoffsäuren und Alkalinitrit, sowie aus den Hydroxamsäurealkylaethern durch PCl_5 (A. **252**, 217). Die Hydroximsäurechloride liefern mit Ammoniak *Amidoxime*, mit Hydroxylamin *Hydroxamoxime*, beim Aufbewahren, rasch beim Erhitzen für sich werden sie zersetzt unter Bildung von *Azoximen* (s. d.) und Nitrilen; mit Natriumcarbonat liefern sie unter Abspaltung von HCl *Nitriloxyde* (s. u.). Umsetzung mit Silbersalzen s. S. 286 (B. **32**, 1975).

Benzhydroximsäurechlorid $C_6H_5C(:NOH)Cl$, F. 48⁰, aus Benzaldoxim; es setzt sich mit Natriumazid um zum *N-Oxy-c-diphenyltetrazol* $C_6H_5C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N(OH).N}{\diagdown N\text{——}\ddot{N}}$ (C. 1909 I, 1316). **Benzenylmethoximchlorid** $C_6H_5.C(:NOCH_3)Cl$, Kp. 225⁰. **Benzenylaethoximbromid** $C_6H_5.C(:NOC_2H_5)Br$, Kp. 239⁰ (B. **24**, 3454).

Benzenylhydroxylaminessigsäure $C_6H_5.C(:NOCH_2CO_2H).OH$, F. 135⁰ bis 138⁰, entsteht mit Kalilauge aus **Benzenylnitroximessigsäure** $C_6H_5.C(:NO.CH_2CO_2H)ONO$, F. 95⁰, dem Einwirkungsproduct von Schwefelsäure und Kaliumnitrit auf Benzenylamidoximessigsäure (s. u.). **Benzenylfluor-, -chlor-, -bromoximessigsäure** schmelzen alle drei bei 135⁰; sie entstehen aus Benzenylamidoximessigsäure mit Halogenwasserstoffsäuren und Kaliumnitrit (B. **26**, 1570).

23. Benznitrolsäure $C_6H_5C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NOH}{\diagdown NO_2}$, lichtgelbe Nadeln von intensiv bitterem Geschmack, F. 58⁰, entsteht neben Benzaldoximsuperoxyd (S. 254) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenylisonitromethan (S. 239), sowie in geringer Menge durch Oxydation der Benznitrosolsäure (s. u.) mit MnO_4K (B. **39**, 2522). Sie ist weit unbeständiger wie die Paraffinnitrolsäuren und zerfällt rasch beim Aufbewahren, momentan beim Erhitzen in salpetrige Säure und *Diphenylfuroxan* (s. d.) unter Zwischenbildung von *Benzonitriloxyd* (s. u.). In Alkalien löst sie sich mit orangeroter Färbung. Die Lösungen der Alkalisalze zersetzen sich freiwillig in Alkalinitrit und Tribenzonitriloxyd (s. u.).

24. Benznitrosolsäure $C_6H_5C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NOH}{\diagdown NO}$, erhält man in Form ihrer dunkelblau gefärbten Salze durch Einwirkung wässeriger Alkalien oder Ammoniak auf Benzhydroxamoxim (S. 289) unter Zwischenbildung der sehr labilen rot gefärbten Azoverbindung: $C_6H_5C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NOH\ HON\diagdown}{\diagdown N\text{=====}N\diagup}CC_6H_5$, die hydrolytisch in Benzenylamidoxim (s. u.) und Benznitrosolsäure gespalten wird. Die freie Säure ist nicht beständig; aus ihren Salzen abgeschieden, zerfällt sie in salpetrige Säure und Benzonitril. Durch Einwirkung von Jod auf das Silbersalz, rosenrote Nadeln, Zers. P. 94⁰, entsteht *Diphenylfuroxan* (B. **39**, 1480).

25. Nitriloxyde. Die Nitriloxyde enthalten die Atomgruppirung $-C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N}{\diagdown \dot{O}}$ und können demgemäss als Anhydride der Hydroxamsäuren aufgefasst werden, mit denen sie genetisch aufs engste verknüpft sind. Das **Benzonitriloxyd** $C_6H_5C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N}{\diagdown \dot{O}}$, bildet ein leicht bewegliches, stechend riechendes Oel von nitrilartigem Geruch, das bei niedriger Temperatur krystallinisch er-

starrt, F. 15°. Man erhält es durch HCl-Entziehung aus dem Benzhydroximsäurechlorid mit Hilfe von Natriumcarbonat (B. **40**, 1667). Beim Aufbewahren polymerisirt es sich rasch zum *Diphenylfuroxan* $\begin{matrix} C_6H_5.C & — & C—C_6H_5 \\ \ddot{N}.O.\dot{N}—O \end{matrix}$ Beim Erhitzen in Xylollösung isomerirt es sich teilweise zu Phenylisocyanat (B. **42**, 4207). Durch conc. Salzsäure wird es in Benzoësäure und Hydroxylamin gespalten, durch Zinkstaub und Eisessig zu Benzonitril reducirt. Mit Methylmagnesiumjodid vereinigt es sich zum Acetophenonoxim:

$$C_6H_5C\langle^{N}_{O} \xrightarrow{CH_3MgJ} C_6H_5C(:NOMgJ)CH_3 \xrightarrow{HCl} C_6H_5C(:NOH)CH_3.$$

Ein Trimeres des Benzonitriloxyds entsteht durch freiwillige Zersetzung einer wässerigen Lösung von benznitrolsaurem Natrium unter Abspaltung von Natriumnitrit. Das **Tribenzonitriloxyd** $\left(C_6H_5C\langle^{N}_{O}\right)_3$, zersetzt sich bei 130°, bei raschem Erhitzen unter Explosion. In seinen Umwandlungen gleicht es der monomeren Verbindung. Durch Erhitzen in Toluollösung wird es unter Bildung von Phenylisocyanat entpolymerisirt; mit Anilin liefert es Diphenylharnstoff, durch Reduction Benzonitril. Durch alkoholische Salzsäure wird es zum Teil in Benzoësäure und Hydroxylamin gespalten, zum Teil in *Dibenzenylazoxim* $\begin{matrix} N.O.C—C_6H_5 \\ C_6H_5\ddot{C}—\dot{N}—O \end{matrix}$ umgewandelt (B. **42**, 806).

26. Amidoxime entstehen durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Thioamide (S. 281), Nitrile (S. 279), Imidoaether (S. 281), Amidine (S. 282) und aus den Hydroximsäurechloriden mit Ammoniak. Durch Eisenchlorid werden die Amidoxime in alkoholischer Lösung tiefrot gefärbt.

Benzenylamidoxim, *Benzhydroxamsäureamid* $C_6H_5C(:NOH)NH_2$, F. 79°. Mit Chloroform und Kalilauge giebt es die Isonitrilreaction. Salpetrige Säure führt es in Benzamid über. Es verbindet sich mit Säuren und Aetzalkalien zu Salzen, wie $C_6H_5.C(:NOH).NH_2HCl$ und $C_6H_5.C(.NH_2):NOK$, von denen die letzteren mit Alkyljodiden die Aether liefern. Methylaether $C_6H_5.C(NH_2):NOCH_3$, F. 57°, Aethylaether, F. 67° (A. **281**, 280).

Acetylbenzenylamidoxim $C_6H_5.C(:NOCOCH_3).NH_2$, F. 16° (B. **18**, 1082). **Benzenyloximidokohlensäureester** $C_6H_5C(.NH_2):NOCO_2C_2H_5$, F. 127°. **Benzenyloximidoglycolsäure** $C_6H_5.C(.NH_2):NO.CH_2CO_2H$, F. 123°. **Benzenylamidoximbuttersäure** $C_6H_5C(NH_2):NOCH(C_2H_5)COOH$, F. 82° (B. **29**, 2655).

Heteroringbildungen der Amidoxime. 1. Die Amidoxime condensiren sich mit Aldehyden der Fettreihe zu *Hydrazoximen*. Die oben angeführten Säureabkömmlinge der Amidoxime spalten beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt Wasser oder Alkohol ab und geben *Azoxime:*

$$C_6H_5.C\langle^{NH_2}_{NOH} \xrightarrow[-H_2O]{+CH_3CHO} C_6H_5.C\langle^{NH—}_{N—O}\rangle CHCH_3 \quad \text{Benzenylhydrazoxim-aethyliden}$$

$$C_6H_5.C\langle^{NH_2}_{N.O.CO.CH_3} \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5.C\langle^{N—}_{N—O}\rangle C.CH_3 \quad \text{Aethenylbenzenyl-azoxim}$$

$$C_6H_5.C\langle^{NH_2}_{N.O.CO_2C_2H_5} \xrightarrow{-C_2H_5OH} C_6H_5.C\langle^{NH—}_{N—O}\rangle CO \quad \text{Carbonylbenzenyl-azoxim}$$

$$C_6H_5.C\langle^{NH_2}_{N.O.CH_2CO_2H} \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5.C\langle^{NH—CO}_{N— \ O}\rangle CH_2 \quad \text{Benzenylamidoxim-glycolsäureanhydrid.}$$

Von den Amidoximen sind die Oxyamidine zu unterscheiden, deren Grundformen mit jenen tautomer sind: $—C\langle^{NOH}_{NH_2}$ und $—C\langle^{NHOH}_{NH}$. Oxy-

amidine entstehen aus Imidchloriden mit β-Arylhydroxylaminen (B. **34**, 2620; **36**, 18): **Benzenylphenyl-p-tolyloxyamidin** $C_6H_5C(NC_6H_5)N(C_7H_7)OH$, F. 175°, und **Benzenyl-p-tolylphenyloxyamidin** $C_6H_5C(NC_7H_7)N(C_6H_5)OH$, F. 191°, gehen bei der Reduction mit schwefliger Säure in dasselbe Phenyltolylbenzamidin über.

27. Hydrazidoxime entstehen aus Benzhydroximsäurechlorid und Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung. Sie besitzen wie die Amidoxime amphoteren Character und lösen sich sowohl in Säuren wie in Alkalien. Von letzteren werden sie leicht unter Stickstoffentwicklung zersetzt.

Benzenylhydrazidoxim $C_6H_5C\langle{}^{NOH}_{NHNH_2}$, F. 110° u. Z., liefert mit salpetriger Säure *N-Oxy-c-phenyltetrazol*. Mit Benzaldehyd condensirt es sich zum **Benzalbenzenylhydrazidoxim** $C_6H_5C(:NOH)NH.N:CHC_6H_5$, F. 120°, das sich mit Säuren leicht zum *c,c₁-Diphenyltriazol* anhydrisirt (B. **42**, 4199):

$$C_6H_5C\begin{matrix}\diagup NOH\\ \diagdown NH-NH_2\end{matrix} \xrightarrow{NOOH} C_6H_5C\begin{matrix}\diagup N(OH).N\\ \diagdown N-\!\!-\;-\ddot{N}\end{matrix} \quad \text{N-Oxy-c-phenyltetrazol}$$

$$C_6H_5C\begin{matrix}\diagup NOH\\ \diagdown NH.N\diagup\end{matrix}CHC_6H_5 \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5C\begin{matrix}\diagup N-\!\!-\!\!-\diagdown\\ \diagdown NH.N\diagup\end{matrix}CC_6H_5 \quad \text{c,c}_1\text{-Diphenyltriazol.}$$

28. Hydroxamoxime (vgl. S. 243); **Benzhydroxamoxim**, *Benzenyloxyamidoxim* $C_6H_5C(NOH)NHOH$, F. 115° u. Z., entsteht aus Benzhydroximsäurechlorid mit Hydroxylamin; liefert ein rotbraunes Kupfersalz $(C_7H_7N_2O_2)_2Cu$ (B. **31**, 2126). Durch Alkali wird es in einen roten Azokörper verwandelt, der weiterhin hydrolytisch in Benzenylamidoxim und die Salze der Benznitrosolsäure (S. 287) gespalten wird (B. **39**, 1480).

Derivate der Orthobenzoësäure:

29. Orthobenzoësäureaethylester, *Aethylorthobenzoat* $C_6H_5C(OC_2H_5)_3$, Kp. 238—240°, aus Phenylchloroform und Natriumaethylat, oder aus Phenylmagnesiumbromid und Orthokohlensäureester (B. **38**, 564).

30. Benzotrichlorid, *Phenylchloroform*, *Benzoësäuretrichlorid*, *Benzenyltrichlorid* $C_6H_5.CCl_3$, F. —22,5° (B. **26**, 1053), Kp. 213°, D_{14} 1,38, ist isomer mit den Chlorbenzalchloriden, Dichlorbenzylchloriden und den Trichlortoluolen. Das Phenylchloroform steht zur Benzoësäure in einem ähnlichen Verhältniss wie das Methylchloroform zur Essigsäure. Es entsteht 1. beim Einleiten von Chlor in kochendes Toluol, bis keine Gewichtszunahme mehr stattfindet (A. **146**, 330); 2. aus Benzylchlorid mit Phosphorpentachlorid (A. **139**, 326). Durch Erhitzen mit Wasser auf 100° geht es in Benzoësäure, durch Erwärmen mit wasserfreier Oxalsäure in Benzoylchlorid und Benzoësäureanhydrid über (A. **226**, 20). Es lässt sich leicht mit Anilinen und Phenolen zu Triphenylmethanabkömmlingen condensiren (B. **15**, 232; A. **217**, 223). **Benzotrifluorid** $C_6H_5CFl_3$, Kp. 103°, entsteht neben **Difluorchlortoluol** $C_6H_5CClFl_2$, Kp. 143°, aus Benzotrichlorid und Antimontrifluorid (C. 1898 II, 26).

31. **Orthobenzoësäurepiperidid** $C_6H_5C(N.C_5H_{10})_3$, F. 80°, aus Benzotrichlorid und Piperidin in der Wärme (Inaug.-Diss. v. J. Buss, Bonn 1889).

Zu den Derivaten der Orthobenzoësäure gehören auch die Benzamidhalogenide (S. 280).

Substituirte aromatische Monocarbonsäuren.

Von den substituirten aromatischen Monocarbonsäuren werden nur diejenigen im Anschluss an die Monocarbonsäuren abgehandelt, bei denen eine Substitution der am Benzolrest stehenden Wasserstoffatome statt-

gefunden hat. Einige Orthosubstitutionsproducte zeigen die Fähigkeit, unter Abspaltung von Wasser innere Anhydride, heterocyclische Verbindungen zu bilden.

Ueber das Verhalten der 2,6-substituirten Carbonsäuren bei der Esterification mit Alkohol und Salzsäure s. S. 271.

1. Halogenbenzoësäuren entstehen: 1. Durch Substitution der Benzoësäuren oder Nitrile, wobei das erste substituirende Halogenatom vorzugsweise in Metastellung zur Carboxylgruppe tritt (S. 76). 2. Aus m- und p-halogensubstituirten Toluolen und höheren Homologen durch Oxydation mit Chromsäure, aus den o-halogensubstituirten Kohlenwasserstoffen durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure oder Kaliumpermanganat. Im Tierorganismus werden die Halogentoluole in die entsprechenden halogensubstituirten Hippursäuren (S. 275) umgewandelt (C. 1903 I, 411). 3. Aus den Amidosäuren a) mittelst der Diazosulfate oder b) der Diazoamidocarbonsäuren; beide Körperklassen geben durch Kochen mit Halogenwasserstoffen: Halogencarbonsäuren. So werden aus den Diazoamidobenzoësäuren die Fluorbenzoësäuren erhalten (B. **15**, 1197).

4. Aus Oxysäuren mit Phosphorpentachlorid (vgl. Salicylsäure). 5. Kernsynthetisch aus Halogennitrobenzolen mit Cyankalium und Alkohol bei 200° bis 230°. Bei dieser Reaction verdrängt die Cyangruppe die Nitrogruppe, nimmt aber nicht dieselbe Stellung am Benzolrest ein (B. **8**, 1418; C. 1904 I, 1138). Das Nitril geht bei der Reactionstemperatur in die Säure über. Aus m-Chlornitrobenzol entsteht o-Chlorbenzoësäure, aus p-Chlornitrobenzol m-Chlorbenzoësäure. 6. Aus den Halogenanilinen durch die Diazoverbindungen u. s. w.

Eigenschaften und Verhalten. Aus der nachfolgenden Zusammenstellung der Schmelzpunkte der monohalogensubstituirten Benzoësäuren ist ersichtlich, dass die Orthoderivate am niedrigsten, die Paraderivate am höchsten schmelzen. Der Schmelzpunkt steigt mit dem Atomgewicht des substituirenden Halogens. Die Orthoderivate sind in Wasser ziemlich leicht löslich und bilden leicht lösliche Baryumsalze, mit deren Hilfe sie von den Meta- und Paraisomeren unschwer zu trennen sind. Mit Kali verschmolzen geben die Halogenbenzoësäuren die entsprechenden Oxybenzoësäuren. Mit NH_3 oder Aminen und Kupfer setzt sich die o-Chlorbenzoësäure zu Anthranilsäure und n-Alkylanthranilsäuren (S. 293, 298 u. A. **355**, 312) um.

Fluorbenzoësäure: o-: F. 120°; m-: F. 124°; p-: F. 182°.
Chlorbenzoësäure: o-: » 137°; m-: » 153°; p-: » 240°.
Brombenzoësäure: o-: » 147°; m-: » 155°; p-: » 251°.
Jodbenzoësäure: o-: » 162°; m-: » 187°; p-: » 265°.

Zahlreiche Polychlor-, Polybrom- und Polyjodbenzoësäuren sind bekannt. Man kann die fünf Wasserstoffatome des Phenyls der Benzoësäure durch Chlor oder Brom ersetzen.

2. Jodoso- und Jodobenzoësäuren (S. 65). Durch Chloriren der drei Jodbenzoësäuren in Chloroform entstehen die drei Jodidchloridbenzoësäuren, aus diesen mit Natronlauge die Jodosobenzoësäuren (B. **27**, 2326). **o-Jodosobenzoësäure** $C_6H_4(JO)CO_2H$, atlasglänzende Blättchen, verpufft bei 244°; sie entsteht auch aus o-Jodbenzoësäure durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure (B. **28**, 83) und neben der bei 230° heftig explodirenden **o-Jodobenzoësäure** $C_6H_4(JO_2)CO_2H$ durch Oxydation von o-Jodbenzoësäure

mit Kaliumpermanganat. Für die o-Jodosobenzoësäure hat man auch die Formel $C_6H_4\begin{cases}[1]J(OH)\\ [2]CO\end{cases}\!\!>O$, in Betracht gezogen, da sie, wie die Laevulinsäure, mit Essigsäureanhydrid erhitzt ein Acetylderivat giebt: **Acetjodosobenzoësäure** $C_6H_4\begin{cases}[1]J(OCOCH_3)\\ [2]CO\end{cases}\!\!>O$, F. 166° (B. **26**, 1364).

8. Nitromonocarbonsäuren. Man hat nicht mehr als drei Nitrogruppen in den Benzolrest einer aromatischen Carbonsäure einführen können.

Nitrobenzoësäuren. 1. Beim Nitriren der Benzoësäure entsteht hauptsächlich m-Nitrobenzoësäure, daneben in geringerer Menge o-Nitrobenzoësäure und p-Nitrobenzoësäure (A. **193**, 202; Z. physik. Chem. **31**, 79).

2. Durch Oxydation der drei Nitrotoluole, des o-Nitrotoluols mit Kaliumpermanganat (B. **12**, 443), des m- und p-Nitrotoluols mit Chromsäuremischung (A. **155**, 25). o- und p-Nitrobenzoësäuren entstehen auch durch Oxydation von o- und p-Nitrobenzylchlorid und von o- und p-Nitrozimmtsäure mit MnO_4K (B. **17**, 385). 3. Aus den drei isomeren Nitranilinen durch Ueberführung in drei Nitrobenzonitrile (B. **28**, 150); Constitution s. S. 39, 132. Durch Nitriren von Benzonitril entsteht fast nur m-Nitrobenzonitril: o-Nitrobenzonitril ist aus o-Nitranilin gewonnen worden (B. **28**, 151). Durch Verseifen mit Natronlauge geben die Nitronitrile die Nitrosäuren

o-**Nitrobenzoësäure**, F. 147°;	o-**Nitrobenzonitril**, F. 109°.
m-**Nitrobenzoësäure**, » 141°;	m-**Nitrobenzonitril**, » 116°.
p-**Nitrobenzoësäure**, » 238°;	p-**Nitrobenzonitril**, » 147°.

Die o-Nitrobenzoësäure (o-Nitrobenzoylchlorid, F. 25°, s. C. 1901 I, 1227), schmeckt süss und löst sich in 164 T. Wasser (16°); sie giebt beim Nitriren die 2,6-, 2,5-, 2,4-Dinitrobenzoësäure und Styphninsäure (S. 212). Die m-Nitrobenzoësäure löst sich in 425 T. Wasser (16°). Ihr Baryumsalz ist sehr schwer löslich. Beim Nitriren geht sie in 2,5-Dinitrobenzoësäure über. Die p-Nitrobenzoësäure (Chlorid, F. 75°, Anhydrid, F. 190° s. A. **314**, 305), auch *Nitrodracylsäure* genannt, da sie durch Einwirkung von Salpetersäure auf Drachenblut entsteht (A. **48**, 344), ist sehr schwer löslich in Wasser. Bei weiterem Nitriren geht sie in 2,4- und 3,4-Dinitrobenzoësäure über. Durch Electrolyse ihrer warmen Lösung in Vitriolöl entsteht p-*Amidophenolsulfosäure* (B. **28**, R. 378; vgl. auch B. **28**, R. 126). 2,4-, 3,4-Dinitro- und 2,4,6-Trinitrobenzoësäure werden durch Oxydation der entsprechenden Nitrotoluole (S. 75) erhalten. Die Dinitrotoluole werden mit Chromsäuregemisch (B. **27**, 2209) oder Kaliumpermanganat, das Trinitrotoluol mit Salpeter-Schwefelsäure bei 150—200° oxydirt.

2,4-**Dinitrobenzoësäure**, F. 179°; 2,5-Säure, F. 177°; 2,6-Säure, F. 202°; 3,4-Säure, F. 165°; 3,5- oder *gewöhnliche* Dinitrobenzoësäure, F. 204°. 2,4,6-**Trinitrobenzoësäure** $(NO_2)_3C_6H_2CO_2H$, schmilzt bei 210° unter Abspaltung von CO_2 (B. **27**, 3154; **28**, 2564, 3065; R. 125; C. 1899 II, 98). **Chlorimido-m-nitrobenzoësäuremethylester** $NO_2[3]C_6H_4C\begin{matrix}\diagup NCl\\ \diagdown OCH_3\end{matrix}$, entsteht aus Benzoylchloramid (S. 275) und Diazomethan; er tritt in zwei stereoisomeren Formen, F. 88° und 84°, auf; durch gasförmige Salzsäure werden beide zum gleichen m-**Nitrobenzimidomethylester** $NO_2C_6H_4C(:NH)OCH_3$, reducirt, aus dem durch Natriumhypochlorit ein Gemisch der beiden isomeren Formen zurückgebildet wird (C. 1908 II, 1174).

Nitrohalogenbenzoësäuren (C. 1901 II, 287; 1902 II, 581). o,o-**Fluornitrobenzoësäure** $C_6H_3Fl(NO_2)COOH$, F. 127°, durch Oxydation von Fluor-

nitrotoluol gewonnen, lässt sich im Gegensatz zu den anderen o,o-disubstituirten Benzoësäuren ziemlich leicht esterificiren (vgl. S. 271 und B. **29**, 842). 1,4,6-**Mononitrochlorbenzoësäure**, F. 165°, und zwei **Dinitrochlorbenzoësäuren**, F. 238° und 200°, entstehen beim Nitriren von o-Chlorbenzoësäure (C. 1900 I, 742). Beim Nitriren der m-Brombenzoësäure entstehen zwei o-Nitrosäuren, die beide durch Reduction Anthranilsäure geben: 3-**Brom-2-nitrobenzoësäure**, F. 250°, und 3-**Brom-6-nitrobenzoësäure**, F. 139° (vgl. Gleichwertigkeit der sechs Wasserstoffatome des Benzols S. 33). In den Nitrohalogenbenzoësäuren ist das Halogen ebenso reactionsfähig wie in den Nitrohalogenbenzolen (B. **22**, 3282).

Nitrophenylessigsäuren $NO_2C_6H_4CH_2CO_2H$, entstehen durch Verseifen mit Alkalilauge aus den Nitrobenzylcyaniden, den Einwirkungsproducten von Cyankalium auf die Nitrobenzylchloride (S. 244) (B. **16**, 2064; **19**, 2635). Durch Nitriren von Phenylessigsäure entsteht hauptsächlich die p-Nitroneben wenig der o-Nitrosäure und o,p-**Dinitrophenylessigsäure**, F. 166°, die auch aus dem 2,4-Dinitrophenylacetessigester durch Verseifen mit verd. SO_4H_2 erhalten wird (B. **42**, 601).

o-, m-, p-**Nitrophenylessigsäure**, F. 141°, 120°, 152°,
o-, m-, p-**Nitrobenzylcyanid**, » 84°, 61°, 116°.

Nitrohydrozimmtsäuren $NO_2C_6H_4CH_2.CH_2CO_2H$. Beim Nitriren von Hydrozimmtsäure bilden sich ebenfalls die p-Nitro- und die o-Nitrosäure, aus beiden die o,p-Dinitrosäure. Die o-Nitrosäure wird auch aus der o-Nitro-p-amidohydrozimmtsäure, dem ersten Reductionsproduct der o,p-Dinitrosäure, sowie aus o-Nitrobenzylmalonsäureester (s. d.), die m-Nitrosäure aus der p-Acetamido-m-nitrohydrozimmtsäure bereitet (B. **15**, 846; **29**, 635; vgl. auch m-Nitrotoluol S. 75).

o-, m-, p-**Nitrohydrozimmtsäure**, F. 115°, 118°, 163°.
o,p-**Dinitrohydrozimmtsäure**, » 123° (B. **13**, 1680).

o- und p-**Nitrohydratropasäure** $NO_2C_6H_4CH(CH_3).CO_2H$, F. 110° und 87°, entstehen beim Eintragen von Hydratropasäure in stark abgekühlte, rauchende Salpetersäure (A. **227**, 262).

4. Nitrosomonocarbonsäuren: o-**Nitrosobenzoësäure** $C_6H_4[2]NO[1]COOH$, F. 210° u. Z., farblose Krystalle, in Lösung grün, bildet sich aus Anthranilsäure durch Oxydation mit Sulfomonopersäure (B. **36**, 3651) und aus o-Nitrobenzaldehyd $C_6H_4[1]NO_2[2]CHO$ (S. 255), durch Umlagerung bei Belichtung in indifferenten Lösungsmitteln; in alkoholischen Lösungen entstehen die Ester: Methylester, F. 153°, Aethylester, F. 121° (A. **371**, 319). o-Nitrobenzylidenanilin $C_6H_4[1]NO_2[2]CH:NC_6H_5$, giebt im Licht o-Nitrosobenzanilid $C_6H_4(NO)CONHC_6H_5$ (B. **35**, 2715; **36**, 4373). Mit diesen Bildungsweisen verwandt ist die Entstehung der o-Nitrosobenzoësäure durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf o-Nitromandelsäurenitril $NO_2[1]C_6H_4[2]CH(OH)CN$, unter Abspaltung von CNH (B. **39**, 2335). o-Nitrosobenzoësäure entsteht auch aus Phenyloxyindol (s. d.) durch Oxydation. 4-**Nitro-** und 2,4-**Dinitro-o-nitrosobenzoësäure** sind Umwandlungsproducte des 2,4-Dinitro- und 2,4,6-Trinitrobenzaldehyds im Licht (S. 256). o-, m- und p-**Nitrosobenzoësäure** und deren Ester werden auch durch Oxydation der entsprechenden Hydroxylaminobenzoësäuren gewonnen, die aus den Nitrobenzoësäuren durch Reduction entstehen (B. **37**, 333).

5. Hydroxylaminocarbonsäuren. o-**Hydroxylaminobenzoësäure** $C_6H_4[2]NHOH[1]COOH$, glänzende Nadeln, F. 142° u. Z., entsteht durch Reduction von o-Nitrobenzoësäure mit Zinkstaub und Chlorammonium. Sie besitzt

die allgemeinen Eigenschaften der Hydroxylaminoverbindungen: Oxydationsmittel verwandeln sie in o-Nitrosobenzoësäure, mit der sie sich in alkalischer Lösung zur o,o'-Azoxybenzoësäure condensirt. Durch Erwärmen mit verd. SO_4H_2 wird sie teilweise in die 5-Oxyanthranilsäure $OH[5]C_6H_3[2]NH_2[1]CO_2H$ umgelagert, während der grösste Teil in ihr Anhydrid das

Benzisoxazolon, *Oxyanthranil* I. $C_6H_4\begin{cases}[1]CO\\[2]NH\end{cases}\!\!>O$ od. II. $C_6H_4\begin{cases}[1]C(OH)\\[2]\dot{N}\text{——}\end{cases}\!\!>O$,

F. 112° u. Z., übergeht. Dasselbe besitzt sauren Character. Während die Alkalisalze, auf Grund ihrer auffallend schwierigen Aufspaltbarkeit zu den Salzen der o-Hydroxylaminobenzoësäure, wahrscheinlich als Abkömmlinge des Oxyanthranils (Formel II) aufzufassen sind, leiten sich die aus ihnen durch Alkylirung und Acylirung erhaltenen Alkyl- und Acylbenzisoxazolone von der Formel I ab, da sie durch Reduction leicht in N-Alkyl- bez. Acylanthranilsäuren übergehen. **N-Acetylbenzisoxazolon** $C_6H_4\begin{cases}CO\text{———}\\N(COCH_3)\end{cases}\!\!>O$, F. 118°, entsteht auch durch Condensation von o-Nitrosobenzoësäure mit Paraldehyd unter dem Einfluss des Lichtes (B. **42**, 2297).

6. Aromatische Amidomonocarbonsäuren.

Die aromatischen Amidomonocarbonsäuren entstehen durch Reduction der aromatischen Nitromonocarbonsäuren. Aehnlich dem Glycocoll bilden sie mit Alkalien und Mineralsäuren Salze, aber nicht mit Essigsäure, durch welche sie daher aus ihren Alkalisalzen gefällt werden. Wie das Glycocoll kann man die Monamidobenzoësäuren als cyclische Ammoniumsalze auffassen (s. Bd. I). Die Wasserstoffatome der Amidogruppe sind durch Alkyl- und Acidylreste ersetzbar. Dimethylamidosäuren sind auch aus Dimethylanilinen, Phosgen und Aluminiumchlorid darstellbar. Acetamidobenzoësäuren gewinnt man durch Oxydation von Acettoluidinen.

Die o-Amidosäuren, von denen die o-Amidobenzoësäure und die o-Amidophenylessigsäure zu dem Indigo, die o-Amidohydrozimmtsäure zu dem Chinolin in naher Beziehung stehen, geben unter Heteroringbildung merkwürdige Orthocondensationsproducte.

Anthranilsäure, o-*Amidobenzoësre* $C_6H_4\begin{cases}[1]CO_2H\\[2]NH_2\end{cases}$ oder $C_6H_4\begin{cases}[1]COO\\[2]\text{—}\dot{N}H_3\end{cases}$,

F. 145°, sublimirt bei sehr stark vermindertem Druck grösstenteils unzersetzt (C. 1903 I, 922), wird aber beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck in Anilin und CO_2 gespalten. Ihre wässerige Lösung schmeckt süss; die Lösungen besonders in manchen organischen Lösungsmitteln fluoresciren blau (B. **31**, 1693). Die Anthranilsäure wurde zuerst aus *Indigo* (s. d.) durch Einwirkung von Kali erhalten (1841 Fritzsche), wobei man die Oxydation zweckmässig durch Zusatz von MnO_2 befördert (A. **234**, 146). Sie entsteht durch Reduction der o-Nitrobenzoësäure und der beiden m-Brom-o-nitrobenzoësäuren (S. 292) mit Zinn und Salzsäure, aus o-Nitrotoluol (S. 74) durch Erhitzen mit conc. Kalilauge (C. 1900 I. 1098), sowie aus Anthranil, Acetanthranilsäure und Isatosäureanhydrid (s. u.) durch Spaltung. Vgl. o-Chlorbenzoësäure S. 290. Technisch stellt man sie aus Phtalimid C_6H_4

$(CO)_2NH$ durch Behandlung mit Brom und Alkali dar (B. **24**, R. 966; **36**, 218; J. pr. Ch. [2] **80**, 1):

$$C_6H_4(CO)_2NK + BrOK + 2KOH = C_6H_4(NH_2)COOK + BrK + CO_3K_2;$$

ähnlich wird sie aus Phtalhydroxylamin $C_6H_4(CO)_2NOH$ oder $C_6H_4(CO OH)C(OH)NOH$ mit Alkali erhalten (C. 1902 II, 1439).

Durch salpetrige Säure wird die Anthranilsäure in wässeriger Lösung in Salicylsäure, durch Natrium in amylalkoholischer Lösung in Hexahydroanthranilsäure, Hexahydrobenzoësäure (s. d.) und n-Pimelinsäure (Bd. I) umgewandelt (B. **27**, 2466). Mit PCl_5 setzt sich Anthranilsäure zu den Chloriden $COCl.C_6H_4NHPOCl_2$, F. 62°, und $(COCl.C_6H_4 NH)_2POCl$, F. 148—153°, um (B. **36**, 1824).

Methylester, F. 25,5°, Kp.₉ 125°, ist ein characteristischer Bestandteil des *Orangenblüten-* oder *Neroli*öles (B. **32**, 1512) und findet sich auch im Tuberosenblütenöl (B. **36**, 1465). Aethylester, Kp. 260°. Diese Ester werden auch direct aus Phtalimid in alkoholisch-alkalischer Lösung mit Alkalihypochlorit (C. 1903 I, 745), sowie ferner aus Isatosäureanhydrid durch Behandlung von Natriumalkoholat und Wasser erhalten (B. **33**, 28). Amid, F. 108°, aus Isatosäureanhydrid und Ammoniak (B. **18**, R. 273). as-Phenylhydrazid, F. 134° (A. **301**, 89).

Anthranilsäurenitril, o-*Amidobenzonitril*, o-*Cyananilin* $NH_2[2] C_6H_4CN$, F. 49°, Kp. 267°, aus o-Nitrobenzonitril mit $SnCl_2$ und Salzsäure (B. **42**, 3711) oder aus o-Amidobenzaldoxim durch H_2O-Abspaltung (B. **36**, 804) gewonnen, liefert beim Erhitzen mit Schwefelammon das Thiamid $NH_2C_6H_4CSNH_2$, F. 122°, mit salpetriger Säure γ-*Amidoindazol* $C_6H_4\begin{cases}C(NH_2)\\NH\end{cases}\!\!>N$ (C. 1903 I, 1270; B. **42**, 3716).

Formylanthranilsäure $CHONH[2]C_6H_4COOH$, F. 169°, aus Isatosäure beim Kochen mit Ameisensäure, condensirt sich beim Erhitzen zu *Ketodihydrochinazolonbenzoësäure* $C_6H_4\begin{cases}CO.NC_6H_4COOH\\N{=}CH\end{cases}$ (B. **35**, 3475).

Acetanthranilsäure $CH_3CONHC_6H_4COOH$, F. 186°, aus Anthranilsäure mit Essigsäureanhydrid, aus o-Acettoluidin durch Oxydation mit MnO_4K bei Gegenwart von Magnesiumsulfat (B. **36**, 1801) bildet sich auch aus *Methylketol* und aus *Chinaldin* (s. d.) durch Oxydation. Methylester, F. 61°, und Amid, F. 170°, wurden aus Anthranilsreester und -amid gewonnen. Durch Erhitzen der Acetanthranilsäure oder ihres Esters mit $POCl_3$ entsteht die sog. Dianhydrodiacetanthranilsäure $C_{18}H_{14}N_2O_4$, F. 250°. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150° oder für sich auf 200° bis 210° wird die Acetanthranilsäure z. T. zu Acetanthranil (S. 295) anhydrisirt, z. T. zu *Methyldihydrochinazolonbenzoësäure* $C_6H_4\begin{cases}CO.NC_6H_4COOH\\N{=}CCH_3\end{cases}$ condensirt (B. **35**, 3470). **Benzoylanthranilsäure** $C_6H_5CONHC_6H_4COOH$, F. 183°, s. B. **26**, 1304; A. **324**, 134. **Benzolsulfonanthranilsäure** $C_6H_5SO_2NHC_6H_4COOH$, F. 214°; Chlorid, F. 155° (A. **367**, 104).

Anthranil $C_6H_4\begin{cases}CH\\N\end{cases}\!\!>O$, Kp.₁₃ 99° (B. **42**, 1647), mit H_2O-Dämpfen flüchtiges, eigentümlich riechendes Oel, wird an dieser Stelle abgehandelt, weil es sich bei manchen Reactionen wie ein Anhydrid der Anthranilsäure $C_6H_4\begin{cases}CO\\NH\end{cases}$, ein β-Lactam, verhält, indem es durch Alkalien in Anthranilsäure, durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid in Acetanthranil (S. 295) umgewandelt wird; diese Reactionen verlaufen indessen wahr-

scheinlich unter intramolecularer Atomverschiebung. Eine directe Umwandlung der Anthranilsäure in Anthranil ist bis jetzt nicht gelungen. Die Bildungsweisen des Anthranils 1. aus o-Nitrobenzaldehyd durch Reduction mit Zinn und Essigsäure oder Eisenvitriol und Ammoniak, 2. aus o-Azidobenzaldehyd (S. 257), 3. oder aus o-Nitrosobenzylalkohol (S. 244) beim Kochen mit Wasser, 4. aus o-Amidobenzaldehyd durch Oxydation mit Sulfomonopersäure, lassen darauf schliessen, dass das Anthranil ein Anhydrid oder innerer Aether des unbeständigen o-Hydroxylaminobenzaldehyds $C_6H_4\begin{cases}CHO\\NHOH\end{cases}$ (vgl. B. **36**, 3653) ist, zu dessen Oxim (S. 256) es beim Behandeln mit Hydroxylamin und zu dessen Nitrosoverbindung (S. 256) es durch Einwirkung salpetriger Säure aufgespalten wird. In Uebereinstimmung hiermit steht auch die leichte Reducirbarkeit des Anthranils zu o-Amidobenzaldehyd, sowie die nahen Beziehungen zur *Anthroxansäure* $C_6H_4\begin{cases}C-CO_2H\\N>O\end{cases}$ (s. d.), die in den analogen Bildungsweisen derselben, und besonders in dem Uebergang in das Anthranil beim Erhitzen mit Wasser auf 150° hervortreten (J. pr. Ch. [2] **81**, 254). Die Unwahrscheinlichkeit der β-Lactamformel ergiebt sich ferner durch einen Vergleich mit den Eigenschaften des Dianthranilids (S. 296), das als wahres dimoleculares Anhydrid der Anthranilsäure anzusehen ist. Leicht erhält man das Anthranil aus der Diquecksilberverbindung des o-Nitrotoluols durch Einwirkung conc. Salzsäure (S. 75). Das Anthranil bildet mit Sublimat eine characteristische Doppelverbindung $C_7H_5NO.HgCl_2$, F. 178°. Mit Chlor vereinigt es sich zu einem Dichlorid $C_6H_4\begin{cases}CH-\\NCl_2\end{cases}>O$, F. 77°, das beim Erhitzen mit Wasser unter Wanderung eines Chloratoms in Bz-Monochloranthranil, F. 79°, übergeht (B. **42**, 1701).

Das Methylanthranil, $C_6H_4\begin{cases}C(CH_3)\\N\end{cases}>O$ (S. 263), aus o-Nitroacetophenon und das Phenylanthranil $C_6H_4\begin{cases}C(C_6H_5)\\N\end{cases}>O$ (s. d.) aus o-Nitrobez. o-Amidobenzophenon sind als wahre Homologe des Anthranils zu betrachten (B. **36**, 819, 2042). Abkömmlinge des Anthranils liegen wahrscheinlich in den Verbindungen vor, die durch Condensation von o-Nitrobenzaldehyd mit Phenolen und tertiären Aminen bei Gegenwart von conc. Salzsäure entstehen (B. **42**, 1714).

Acetylanthranil $C_6H_4\begin{cases}CO.O\\N{=}CCH_3\end{cases}$ oder $C_6H_4\begin{cases}CO\\NCOCH_3\end{cases}$, F. 81°, Kp.$_{14}$ 147°, entsteht aus Anthranil, Acetanthranilsäure, sowie auch aus Carboxaethylanthranilsäure (S. 296) mit Essigsäureanhydrid und ist daher als ein wahres Anhydrid der Acetanthranilsäure zu betrachten. Es liefert mit NH_3 o-Acetamidobenzamid, mit Anilin und anderen Aminbasen Derivate des *Methyldihydrochinazolons* $C_6H_4\begin{cases}CO.NR\\N{=}CCH_3\end{cases}$. Aehnlich verhält sich das **Benzoylanthranil** $C_6H_4\begin{cases}CO.O\\N{=}CC_6H_5\end{cases}$ oder $C_6H_4\begin{cases}CO\\NCOC_6H_5\end{cases}$, F. 122°, welches aus Benzoylanthranilsäure durch H_2O-Abspaltung, aus Anthranilsäure, Benzoylchlorid und Pyridin in der Kälte, aus Anthranil aber erst bei mehrstündigem Erhitzen mit Benzoylchlorid entsteht (B. **35**, 3480; **36**, 2766). Die sehr glatt verlaufende Bildung der Acidylanthranile aus den Acidylanthranilsäuren sowie die nahen Beziehungen zu den Chinazolonen sprechen mehr für die erste der für Acet- und Benzoylanthranil angeführten Formeln. In Ueber-

einstimmung hiermit verläuft die Anhydridbildung bei denjenigen Acylanthranilsäuren, bei denen, wie bei der Benzolsulfonanthranilsäure (S. 294) und der Pikrylanthranilsäure (S. 298), die Entstehung von Verbindungen der Formel $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO.O\\N{=}\dot{C}R\end{matrix}\right.$ unbegünstigt oder überhaupt unmöglich ist, nicht unter Bildung von β-Lactamen $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO\\\dot{N}COR\end{matrix}\right.$, sondern unter Bildung dimolecularer Anhydride (s. u. Dianthranilide und A. **367**, 124). Die Acylanthranile sind daher als β,γ-*Benzmetoxazine* aufzufassen und stehen in naher Beziehung zu den aus Benzoyl-α-amidosäuren erhaltenen Anhydriden vgl. Hippursäure, Benzoylalanin etc. S. 276.

Dimoleculare Anhydride der Anthranilsäure (A. **367**, 101). Während also das Anthranil nicht als einfaches Anhydrid der Anthranilsäure aufgefasst werden kann, sind dimoleculare, wahre Anhydride der Anthranilsäure bekannt: die Anthranoylanthranilsäure, das Anthranoylanthranilsäureanhydrid (Anthranoylanthranil), und das Dianthranilid, die alle leicht zu Anthranilsäure aufgespalten werden können.

Anthranoylanthranilsäure $NH_2[2]C_6H_4[1]CONH[2]C_6H_4[1]COOH$, F. 203°, entsteht: 1. durch Reduction der o-Nitrobenzoylanthranilsäure; 2. durch Condensation von Anthranilsäure mit Isatosäureanhydrid, daher 3. als Zwischenproduct bei der technischen Darstellung der Anthranilsäure aus Phtalimid, Natriumhypochlorit und Natronlauge (J. pr. Ch. [2] **80**, 1). Beim Erhitzen über den F.-P., leichter durch Einwirkung von Thionylchlorid, geht sie unter Wasserabspaltung in **Anthranoylanthranilsäure-O-anhydrid,** *Anthranoylanthranil* $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO.O\\N{=}\dot{C}C_6H_4NH_2\end{matrix}\right.$, F. 162°, gelbe Nadeln, über, das sich beim Erhitzen leicht polymerisirt. Seine Benzolsulfonverbindung $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO.O\\N{=}\dot{C}.C_6H_4NH.SO_2C_6H_5\end{matrix}\right.$, F. 223°, entsteht durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Anthranil (vgl. B. **40**, 997). Durch wiederholte Bebehandlung der Anthranoylanthranilsäure mit Nitrobenzoylchlorid und darauffolgender Reduction erhält man polypeptidartige Anhydride der Anthranilsäure wie $NH_2C_6H_4CO.NHC_6H_4CO.NHC_6H_4COOH$ etc. (A. **351**, 267).

Dianthranilid $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]NH.CO[2]\\[2]CO.NH[1]\end{matrix}\right\}C_6H_4$, F. ca. 330°, farblose Nadeln, erhält man aus seiner Monoacetylverbindung, dem Einwirkungsproducte von conc. SO_4H_2 und Eisessig auf das Dibenzolsulfondianthranilid, beim Kochen mit Natronlauge. Es besitzt den Character einer schwachen zweibasischen Säure und liefert ein Dinatriumsalz, das durch Methyliren mit Dimethylsulfat in das N,N-**Dimethyldianthranilid** $C_6H_4\langle\begin{matrix}N(CH_3).CO\\CO.(CH_3)N\end{matrix}\rangle C_6H_4$ übergeht. Durch Kochen mit conc. Alkalilauge wird das Dianthranilid in zwei Molecüle Anthranilsäure gespalten. **Dibenzolsulfondianthranilid** $C_6H_4\langle\begin{matrix}N(SO_2C_6H_5)CO\\CO(SO_2C_6H_5)N\end{matrix}\rangle C_6H_4$, F. 264°, entsteht beim Erwärmen von Benzolsulfonanthranilsäurechlorid mit Pyridin.

Carboxylanthranilsäuredimethylester und **-diaethylester,** *Isatosäuredialkylester* $C_6H_4(NHCOOCH_3)COOCH_3$, F. 61°, $Kp._{12}$ 166°, und F. 44°, $Kp._{10}$ 174°, erhält man aus Phtalimidchlorid oder -bromid $C_6H_4(CO)_2NBr$ durch Einwirkung von Natriumalkoholaten; sie gehen durch weitere Behandlung mit Natriumalkoholat in die *sauren Isatosäureester:* **Carboxymethyl-** und **Carboxaethylanthranilsäure** $C_6H_4(NHCO_2C_2H_5)COOH$, F. 181° und 126°, über, welche auch aus Anthranilsäure mit Chlorameisenestern, sowie aus Isatosäure-

anhydrid durch Erhitzen mit Alkoholen entstehen; durch Behandlung mit Acetylchlorid werden sie übergeführt in

Isatosäureanhydrid $C_6H_4\begin{cases}CO.O\\NH.\dot{C}O\end{cases}$, F. gegen 240° u. Z., wurde zuerst erhalten durch Oxydation von Indigo in Eisessig mit Chromsäure (H. Kolbe 1885), später aus Anthranil und Anthranilsäure mit Chlorkohlensäureester (B. **22**, 1672), sowie durch Einleiten von Phosgen in eine Lösung von anthranilsaurem Natrium. Es ist in Wasser sehr schwer löslich. Mit Alkalien und Erdalkalien bildet es unbeständige Salze der Formel: $C_6H_4\begin{cases}CO.O\\N{=}\dot{C}OMe\end{cases}$, aus denen durch CO_2 Isatosäureanhydrid regenerirt wird. Mit überschüssigem Alkali entstehen zunächst Salze der Isatosäure, die beim Erwärmen mit Alkalien, sowie augenblicklich auf Zusatz von Säuren in CO_2 und Anthranilsäure gespalten werden; die freie Isatosäure kann daher nicht gefasst werden (B. **32**, 2159; **33**, 21; J. pr. Ch. [2] **79**, 281). Mit Ammoniak, Hydrazin, Phenylhydrazin, Hydroxylamin entstehen die entsprechenden Amidoverbindungen der Anthranilsäure (B. **19**, R. 65; **26**, R. 585). Das Isatosäureanhydrid bildet ein wichtiges Zwischenproduct bei der technischen Darstellung der Anthranilsäure aus Phtalimid, Natriumhypochlorit und Natronlauge und kann bei Vermeidung eines Ueberschusses an Natronlauge auch als solches isolirt werden. Die bei diesem Prozess sich abspielenden Vorgänge werden durch folgendes Formelschema wiedergegeben (J. pr. Ch. [2] **80**, 1):

$$C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}\!\!>NH \xrightarrow{NaOH} C_6H_4\begin{cases}COONa\\CONH_2\end{cases} \xrightarrow{ClONa} C_6H_4\begin{cases}COONa\\CON\!<\!\begin{smallmatrix}Cl\\Na\end{smallmatrix}\end{cases} \xrightarrow{-NaCl}$$

$$C_6H_4\begin{cases}CO.O\\N{=}\dot{C}ONa\end{cases} \xrightarrow{NaOH} C_6H_4\begin{cases}COONa\\NHCOONa\end{cases} \xrightarrow{-CO_2} C_6H_4\begin{cases}COONa\\NH_2\end{cases}.$$

Kynursäure, *Oxalylanthranilsäure, Carbostyrilsäure* $CO_2H.CONH[2]C_6H_4[1]CO_2H + H_2O$, F. 180° u. Z. (wasserfrei), entsteht aus den Chinolinderivaten: *Kynurin* (s. d.), *Kynurensäure* (s. d.), *α-Phenylchinolin* (s. d.), *Carbostyril* (s. d.), *Acettetrahydrochinolin* und aus *Indoxylsäure* (s. d.) durch Oxydation. Synthetisch wird sie durch Erhitzen von Anthranilsäure und Oxalsäure auf 130° erhalten (B. **17**, 401; R. 110). Monaethylester $CO_2C_2H_5CO.NH[2]C_6H_4[1]CO_2H$, F. 180°, bildet sich bei der Oxydation von Indoxylsäureester (B. **15**, 778).

Oxalylanthranilsäurenitril, o-*Cyanoxanilsäure* $CO_2H.CONH[2]C_6H_4[1]CN$, F. 126°; der Methylester, F. 139°, wurde durch Condensation von o-Amidobenzonitril mit Oxalester erhalten. Durch verdünnte Säuren wird das Oxalylanthranilsäurenitril in die isomere 4-*Ketodihydrochinazolin-2-carbonsäure* $C_6H_4\!<\!\begin{smallmatrix}CO.NH\\N{=}\dot{C}COOH\end{smallmatrix}$ umgelagert (B. **42**, 3710). Vielleicht das Nitril der letzteren ist das sog.

Dicyanaminobenzoyl $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.NH\\[2]N{=}\dot{C}.CN\end{cases}$ (? Anschütz), schmilzt unter Zersetzung. Es entsteht aus Cyan und Anthranilsäure in wässeriger Lösung (B. **11**, 1986); **Aethoxycyanaminobenzoyl** $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.N\\[2]NH.\ddot{C}.OC_2H_5\end{cases}$, F. 173°, aus Cyan und Anthranilsäure in alkoholischer Lösung (B. **2**, 415); geht mit Ammoniak in o-**Benzglycocyamidin,** *Benzoylenguanidin* $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.N\\[2]NH.\ddot{C}NH_2\end{cases}$ über, aus dem mit JCH_3 in stark alkalischer Lösung *α-o-Benzkreatinin* $C_6H_4\begin{cases}[1]CO\text{——}N\\[2]N(CH_3)\text{—}\ddot{C}.NH_2\end{cases}$ gebildet wird (B. **13**, 977).

Methylanthranilsäure $CH_3NH[2]C_6H_4[1]COOH$, F. 182°, aus Anthranilsäure mit Soda und Methyljodid oder Dimethylsulfat in methylalkoholischer bez. wässeriger Lösung, sowie auch aus o-Chlorbenzoësäure (S. 290) mit Methylamin und Kupfer (C. 1903 II, 1099). Methylester $CH_3NHC_6H_4CO_2CH_3$, Kp.₁₃ 129°, ist ein Bestandteil des *Mandarinenblätter-* und *-schalenöls* (C. 1902 II, 1257). Die Säure wird durch Erhitzen mit NH_2Na, Alkali oder Erdalkalimetallamalgamen in *Indoxyl* (bez. *Indigo*) übergeführt; noch glatter erfolgt dieser Uebergang bei den Acylmethylanthranilsäuren: **Formylmethylanthranilsäure** $CHON(CH_3)C_6H_4COOH$, F. 169°, und **Formylaethylanthranilsäure,** F. 119°, die man auch aus Methyl- und Aethylchinoliniumsalzen durch Oxydation mit Permanganaten erhält (B. **36**, 1806; C. 1903 I, 745). **Nitrosomethylanthranilsäure** $NO.N(CH_3)C_6H_4COOH$, F. 127°, aus Methylanthranilsäure mit salpetriger Säure oder durch Oxydation von Nitrosomethyl-o-toluidin mit MnO_4K (B. **34**, 1644). Durch Salzsäure wird sie in die 5-**Nitrosomethylanthranilsäure** $NO[5]C_6H_3[2]NHCH_3[1]COOH$ umgelagert, die beim Kochen mit Sodalösung unter Abspaltung von Methylamin in 5-Nitrososalicylsäure (S. 324) übergeht (B. **42**, 2745). Durch weitere Methylirung geht die Methylanthranilsäure in die **Dimethylanthranilsäure** $(CH_3)_2N[2]C_6H_4[1]COOH$, F. 70°, über, aus der das **Anthranilsäurebetaïn**, o-*Benzbetaïn* $C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_3\\CO\end{cases}\!\!>O$, F. 227°, entsteht. Letzteres lagert sich beim Erhitzen auf 240° in **Dimethylanthranilsäuremethylester**, $Kp._{11}$ 131°, um (B. **37**, 411, vgl. m- und p-Amidobenzoësäure S. 301 und Anilidoessigsäure S. 99, sowie Bd. I unter Betaïn). **Aethylanthranilsäure,** F. 153°, s. B. **39**, 3236. **Diaethylanthranilsäure,** F. 121°, M. **25**, 487.

Arylanthranilsäuren entstehen durch Erhitzen von o-Chlorbenzoësäure mit aromatischen Aminen bei Gegenwart von Kupfer (A. **355**, 312). Durch Erhitzen für sich gehen sie unter Abspaltung von CO_2 in Diphenylamine (S. 94), durch Erwärmen mit conc. SO_4H_2 in Acridone (s. d.) über. **Phenylanthranilsäure** $C_6H_5NHC_6H_4COOH$, F. 181°, wird auch durch Entamidiren der Amidophenylanthranilsäure erhalten. **Diphenylanthranilsäure** $(C_6H_5)_2NC_6H_4COOH$, F. 208°, aus Phenylanthranilsäure, Jodbenzol und Kupfer; zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Triphenylamin (S. 94; B. **40**, 2448). **Pikrylanthranilsäure** $(NO_2)_3C_6H_2NHC_6H_4COOH$, F. 272° (A. **367**, 118). **Diphenylamin-o,o'-, -o,m'- und -o,p'-dicarbonsäure** $CO_2HC_6H_4NHC_6H_4CO_2H$, F. 295°, 296° und 290° u. Z., aus o-Chlorbenzoësäure mit o-, m- und p-Amidobenzoësäure (A. **355**, 352). sym-**Diphenyl-p-phenylendiamin-o,o'-dicarbonsäure** $CO_2H[1]C_6H_4[2]NH[1]C_6H_4[4]NH[2]C_6H_4[1]CO_2H$, F. 288° u. Z., aus p-Dibrombenzol, Anthranilsäure und Kupfer (C. 1906 II, 932).

Formaldehyd condensirt sich mit Anthranilsäure je nach den Bedingungen in verschiedenen Molecularverhältnissen:

Methylendianthranilsäure, *Formaldehyddianthranilsäure* $CH_2(NH[2]C_6H_4COOH)_2$, F. 158° u. Z., aus 2 Mol. Anthranilsäure und 1 Mol. Formaldehydlösung, wird durch methylalkoholische Salzsäure in p_2-*Diamidodiphenylmethandicarbonsäure* $CH_2[C_6H_3(NH_2)COOH]_2$ umgelagert (vgl. S. 93); durch Acetylirung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht Methylendiacetanthranilsäure $CH_2[N(COCH_3)C_6H_4COOH]_2$; durch Cyankali wird die Formaldehyddianthranilsäure in Anthranilsäure und Anthranilidoacetonitril (s. u.) gespalten (A. **324**, 118).

Durch Condensation aequimolecularer Mengen Formaldehyd mit Anthranilsäure sowie dessen N-Monosubstitutionsproducten: $CO_2HC_6H_4NHR$, entstehen alkaliunlösliche Verbindungen, sog. **Formalide**, die zur Characterisirung und Isolirung namentlich substituirter Anthranilsäuren dienen können,

da sie beim Erwärmen mit Säuren oder Alkalien leicht wieder in ihre Componenten zerlegt werden. **Anthranilsäureformalid** $C_6H_4\langle{}^{NH.CH_2}_{CO.\dot{O}}$, F. 145° bis 148° u. Z.; **Phenylanthranilsäureformalid** $C_6H_4\langle{}^{N(C_6H_5).CH_2}_{CO\ \ \cdot\ -\dot{O}}$. Durch Behandlung mit Cyankalium oder Alkalibisulfit werden die Formalide aufgespalten unter Bildung von Salzen der ω-Cyanmethylanthranilsäuren $C_6H_4\langle{}^{NH.CH_2CN}_{COOH}$ bez. der ω-Sulfomethylanthranilsren $C_6H_4\langle{}^{NH.CH_2.O.SO_2H}_{COOH}$. Mit überschüssigem Formaldehyd vereinigt sich die Anthranilsäure beim Erwärmen zum **Anthranilsäurediformalid**; dasselbe bildet ein alkaliunlösliches, schweres gelbes Oel, das sich einem Mol. CNK zum Mononitril $C_6H_4\langle{}^{N(CH_2.CN).CH_2}_{CO\ —\ ——\ \dot{O}}$, F. 105°, mit zwei Mol. CNK zum **Anthranilidodiacetonitril** $C_6H_4\langle{}^{N(CH_2CN)_2}_{COOH}$, F. 168—171 u. Z., vereinigt (B. **42**, 3534; C. 1910 I, 309). **Methylenanthranilsäure** $CO_2HC_6H_4N{:}CH_2$, F. ca. 210° (B. **41**, 1565).

Anthranilidoessigsäure, *Phenylglycin-o-carbonsäure* $COOH[2]C_6H_4NH$ CH_2COOH, F. 215° u. Z., hat wegen ihrer Ueberführbarkeit in *Indoxyl* bez. *Indigo* grosse technische Bedeutung erlangt. Sie entsteht 1. aus Chloressigsäure und Anthranilsäure in neutraler Lösung; bei Ueberschuss von Chloressigsäure erhält man Anthranilidodiessigsäure $COOHC_6H_4N(CH_2COOH)_2$, F. 212° u. Z. (B. **33**, 3182); 2. aus Anthranilsäure beim Erhitzen mit mehrwertigen Alkoholen, wie Glycerin, Mannit u. a. m. (C. 1900 II, 549); 3. durch Verseifen von Anthranilidoacetonitril $COOH[2]C_6H_4NHCH_2CN$, F. 181° u. Z., welches aus Anthranilsäure, Formaldehyd und Cyankali, bez. durch Spaltung der Formaldehyddianthranilsäure oder des Anthranilsäureformalids durch CNK gewonnen wird (A. **324**, 118; J. pr. Ch. [2] **63**, 392; B. **39**, 989); 4. aus o-Chlorbenzoësäure (S. 290) durch Erhitzen mit Glycocoll bei Gegenwart von Alkalicarbonat und Kupfer (C. 1903 II, 81, 610). Die Säure geht beim Erhitzen mit Aetzalkalien oder Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in Indoxyl bez. Derivate desselben über, die sich leicht in Indigo überführen lassen:

$$2C_6H_4\begin{cases}NHCH_2CO_2H\\COOH\end{cases} \rightarrow 2C_6H_4\begin{cases}NH—\\C(OH)\end{cases}\!\!\!>CCO_2H \xrightarrow[-2CO_2]{O} C_6H_4\begin{cases}NH\\CO\end{cases}\!\!>C{:}C\!<\!\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}\Big\}C_6H_4.$$

Die Ester: Dimethylester, F. 97°, Diaethylester, F. 75°, werden durch Behandlung mit Natriumaethylat zu *Indoxylsäureestern* condensirt. Die Condensation der Anthranilidoessigsäure bez. ihrer Ester wird erleichtert durch Einführung von Acyl- oder Alkylgruppen an den Stickstoff: Acetanthranilidoessigsäure $COOHC_6H_4N(COCH_3)CH_2COOH$, F. 214° u. Z., Diaethylester, F. 64°, Methylanthranilidoessigsäure, $COOHC_6H_4N$ $(CH_3)CH_2COOH$, F. 189° u. Z. (B. **35**, 1683; C. 1903 I, 305). Phenylanthranilidoessigsäure $COOHC_6H_4N(C_6H_5)CH_2COOH$, F. 166°, ihr Nitril entsteht aus Phenylanthranilsäureformalid mit CNK (C. 1910 I, 309).

p-**Sulfoanthranilsäure** $SO_3H[4]NH_2[2]C_6H_3COOH$ entsteht aus o-Nitrotoluolsulfosäure mit Natronlauge analog der Bildung von Anthranilsäure aus o-Nitrotoluol (S. 293 u. C. 1903 I, 371). 3,5-**Dibromanthranilsäure** aus o-Nitrotoluol mit Brom (S. 75 u. M. **28**, 987). Von den 6 möglichen isomeren **Dichloranthranilsäuren** sind 5 bekannt (B. **42**, 3533; C. 1910 I, 310, 1565). **Tetrachloranthranilsäure** $Cl_4C_6[2]NH_2[1]CO_2H$, F. 182°, aus Tetrachlorphtalsäureanhydrid (B. **42**, 3549). 5-**Nitroanthranilsäure** $NO_2[5]NH_2[2]$ $C_6H_3CO_2H$, F. 269°, wird u. a. aus ihrer Acetverb., F. 221°, gewonnen,

die durch Oxydation von Nitroacettoluid mit $(MnO_4)_2Ca$ entsteht (B. **36**, 1801); neben der isomeren Säure $NO_2[4]NH_2[2]C_6H_3CO_2H$ wird sie aus 4-Nitrophtalimid mit KOBr gebildet (C. 1902 II, 359). Ebenso entsteht aus 3-Nitrophtalimid mit KOBr 3- und 6-Nitroanthranilsäure, F. 203° und 180° u. Z. (B. **35**, 472, 3863). Dinitroanthranilsäure $(NO_2)_2[3,5]NH_2[2]C_6H_2COOH$, F. 265°, aus Dinitrochlorbenzoësäure mit NH_3 (C. 1901 II, 545).

Heteroringbildungen der Anthranilsäure und ihrer Abkömmlinge. Wie schon aus der Bildung der *Acidylanthranile*, des *Isatosäureanhydrids*, des *Indoxyls* und anderer oben genannter Substanzen hervorgeht, sind die Anthranilsäure und ihre Derivate zur Bildung heterocyclischer Ringsysteme, zur »Orthocondensation«, sehr geneigt; sie schliessen sich in dieser Beziehung den Abkömmlingen des o-Amidobenzylalkohols (S. 245), des o-Amidobenzaldehyds (S. 258) und des o-Amidoacetophenons (S. 263) an.

Mit Phenol condensirt sich Acetanthranilsäure beim Erhitzen zu *Acridon*, das auch durch Erhitzen von Phenylanthranilsäure (S. 298) mit conc. Schwefelsäure entsteht (B. **25**, 2740). Mit Acetophenon und Acetessigester condensirt sich Anthranilsäure zu *Chinolin*derivaten (B. **27**, 1396):

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO_2H\\ [2]NHC_6H_5\end{matrix}\right. \xrightarrow{-H_2O} C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ NH\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 \quad \text{Acridon}$$

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]COOH\\ [2]NH_2\end{matrix}\right. + \begin{matrix}CH_2.CO_2C_2H_5\\ \dot{C}O.CH_3\end{matrix} \xrightarrow[-H_2O]{-C_2H_6O} C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(OH)=C.CO_2H\\ N=\!=\!=\dot{C}CH_3\end{matrix}\right. \quad \begin{matrix}\gamma\text{-Oxychinaldin-}\\ \beta\text{-carbonsäure}\end{matrix}$$

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]COOH\\ [2]NH_2\end{matrix}\right. + \begin{matrix}CH_3\\ \dot{C}O.C_6H_5\end{matrix} \xrightarrow{-2H_2O} C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(OH)=CH\\ N=\!=\!=\dot{C}.C_6H_5\end{matrix}\right. \quad \begin{matrix}\alpha\text{-Phenyl-}\gamma\text{-oxy-}\\ \text{chinolin.}\end{matrix}$$

Aus Anthranilsäure und Anthranilsäureamid entsteht beim Erhitzen mit Harnstoff o-*Benzoylenharnstoff*, der sich auch aus Carboxaethyl-o-amidobenzamid durch Erhitzen bildet (B. **2**, 416; **22**, R. 196), sowie aus Uramidobenzoësäure durch Mineralsäuren (B. **27**, 976). Durch Erhitzen von Formyl-, Acetyl-, Benzoyl-o-amidobenzamid entstehen Derivate des *Ketodihydrochinazolins*. Die β-Methylverbindung des letzteren wird auch aus Anthranilsäure mit Acetamid, aus Acetamidobenzoësäureaethylester mit Ammoniak oder aus Anthranilsäurenitril mit Essigsäureanhydrid erhalten (B. **20**, R. 630; **22**, R. 196; **27**, R. 516; C. 1903 I, 174, 1270). α-Phenyl-β-ketodihydrochinazolin entsteht durch Erhitzen von Anthranilsäureester mit Benzimidoaethylester (C. 1906 II, 1124). Die Condensationsproducte von o-Amidobenzoësäure mit Cyangas wurden schon weiter oben (S. 297) besprochen und formulirt.

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]COOH\\ [2]NH.CO.NH_2\end{matrix}\right. \quad -H_2O\\ C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CONH_2\\ [2]NH.COOC_2H_5\end{matrix}\right. \quad -C_2H_6O\end{matrix}\right\} \rightarrow C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO-NH\\ NH-\dot{C}O\end{matrix}\right. \quad \begin{matrix}\text{o-Benzoylenharnstoff}\\ \text{Diketotetrahydrochinazolin}\\ \text{(s. d.)}\end{matrix}$$

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.NH_2\\ [2]NH.CHO\end{matrix}\right. \xrightarrow{-H_2O} C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO.NH\\ N=\dot{C}H\end{matrix}\right. \quad \delta\text{-Ketodihydrcchinazolin}$$

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO_2C_2H_5\\ [2]NH_2\end{matrix}\right. + \begin{matrix}NH\\ C_2H_5O\end{matrix}\!\!>\!C.C_6H_5 \xrightarrow{-2C_2H_6O} C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO.N\\ NH.\ddot{C}C_6H_5\end{matrix}\right. \quad \begin{matrix}\alpha\text{-Phenyl-}\beta\text{-keto-}\\ \text{dihydrochinazolin}\end{matrix}$$

Mit salpetriger Säure geht das Anthranilamid unmittelbar, der aus Anthranilsäureester zunächst entstehende o-Diazobenzoësäureester $C_6H_4(COOC_2H_5)N_2Cl$ beim Behandeln mit Ammoniak in *Benzazimid* über; analog entsteht aus Anthranilsäurethioamid (S. 294) *Thiobenzazimid* (B. **42**, 3719); der **o-Diazoaminobenzolcarbonsäureester**, F. 76°, giebt beim Kochen mit

Alkohol *Benzazanil* oder *α-Phenyl-phen-β-triazon* (B. **21**, 1538; R. 571; J. pr. Ch. [2] **64**, 70):

$$C_6H_4\begin{cases}[1]CONH_2\\ [2]NH_2.HCl\end{cases} \xrightarrow{NOOH} C_6H_4\begin{cases}CO-NH\\ N=\dot{N}\end{cases} \quad \text{Benzazimid}$$

$$C_6H_4\begin{cases}[1]COOC_2H_5\\ [2]N{:}N.NHC_6H_5\end{cases} \xrightarrow{-C_2H_5OH} C_6H_4\begin{cases}CO-NC_6H_5\\ N=\dot{N}\end{cases} \quad \text{Benzazanil.}$$

m- und p-**Amidobenzoësäure** schmelzen bei 173° und 186°; ihre Acetverbindungen, F. 250° und 256°, entstehen aus m- und p-Acettoluid durch Oxydation mit Permanganaten (B. **30**, 1801); p-**Aminobenzonitril**, F. 86°, s. C. 1903 II, 113. m-**Aminobenzonitril**, F. 53° s. C. 1904 II, 100. m- und p-**Methylamidobenzoësäure** $CH_3NHC_6H_4CO_2H$, F. 127° und 161°, entstehen durch Methylirung der Amidosäuren mit Dimethylsulfat (B. **43**, 210; **42**, 3744). Die p-Methylamidobenzoesäure erhält man kernsynthetisch aus der Jodmagnesiumverbindung des Methylanilins $C_6H_5N(CH_3)MgJ$ durch Einwirkung von CO_2 und Umlagerung des zunächst entstehenden carbaminsauren Salzes $C_6H_5N(CH_3)COOMgJ$ durch Erhitzen in einem der Salicylsäuresynthese (s. d.) analogen Process. Aus N-Methyl- und -Aethyl-o-toluidin entstehen analog p-**Methylamido**- und p-**Aethylamido-m-methylbenzoësäure**, F. 201° und 170°. Auch Dimethylanilin und Diaethylanilin reagiren ähnlich mit CH_3MgJ und CO_2 unter Bildung von p-**Dimethyl**- und p-**Diaethylamidobenzoësäure**, F. 236° und 193° (B. **42**, 4488, 4815).

Durch Methylirung mit JCH_3 und KOH liefern m- und p-Amidobenzoësäure ebenso wie die Anthranilsäure betaïnartige Verbindungen $C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_3\\ CO\end{cases}\!\!>O$, die sich beim Erhitzen zum m- bez. p-Dimethylamidobenzoësäureester isomerisiren (B. **37**, 414). p-**Amidobenzoësäurediaethylaminoaethylester** $NH_2[4]C_6H_4[1]COOCH_2CH_2N(C_2H_5)_2 + 2H_2O$, F. 51°, wasserfrei F. 61°, entsteht aus p-Nitrobenzoylchlorid und Aethylenchlorhydrin, Reduction und Umsetzung mit Diaethylamin. Sein Monochlorhydrat, F. 156°, findet unter dem Namen Novocaïn als Lokalanaestheticum Verwendung (A. **371**, 125).

Chrysanissäure, 3,5-**Dinitro-4-amidobenzoësäure** $(NO_2)_2(NH_2).C_6H_2CO_2H$, F. 259°, goldgelbe Blättchen, entsteht aus 3,5-Dinitro-4-methoxybenzoësäure beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak.

Diamidobenzoësäuren $(NH_2)_2C_6H_3CO_2H$ wurden durch Reduction der Dinitro- und Nitroamidobenzoësäuren erhalten; 2,4-**Diamidobenzoësäure** $(NH_2)_2[2,4]C_6H_3COOH$ wird aus ihrer Diacetverbindung, F. 261°, dem Oxydationsproducte von Diacetdiamidotoluol, gewonnen (B. **36**, 1803). Die Diamidobenzoësäuren zerfallen bei der trockenen Destillation in CO_2 und Phenylendiamine (S. 115). Wie die o-Phenylendiamine (S. 117) geben auch die Diamidobenzoësäuren, die zwei Amidogruppen zueinander in Orthostellung enthalten, leicht heterocyclische Verbindungen, z. B. die 3,4-**Diamidobenzoësäure**, mit salpetriger Säure die 3,4-**Azimidobenzoësäure** (B. **15**, 1880) (S. 118). Die m,p- und die p,m-Amidouramidobenzoësäure geben zwei verschiedene Uramidoazimidobenzoësäuren, die durch Verseifung in dieselbe Azimidobenzoësäure übergehen (B. **29**, R. 586). Die 2,3-**Diamidobenzoësäure** geht mit manchen Zuckerarten characteristische Verbindungen ein (B. **34**, 902).

3,4,5-**Triamidobenzoësäure** $(NH_2)_3.C_6H_2CO_2H$, aus Chrysanissäure durch Reduction, zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und 1,2,3-Triamidobenzol (A. **163**, 12). 2,3,5-**Triamidobenzoësäure** (B. **15**, 2199) wird auch aus Dinitroanthranilsäure (S. 300) erhalten (C. 1902 II, 1293).

Zahlreiche Amidosäuren, die sich von Alkylbenzoësäuren ableiten, sind bekannt, ebenso Halogenamidosäuren, Nitroamidosäuren u. a. m.

Amidophenylfettsäuren entstehen aus den Nitrophenylfettsäuren. Besonders bemerkenswert sind einige o-Amidophenylfettsäuren wegen ihrer Neigung zur Bildung innerer Anhydride: γ- oder δ-Lactame, die so gross ist, dass die entsprechenden freien o-Amidosäuren, z. B. o-Amidophenylessigsäure und o-Amidophenylhydrozimmtsäure, nicht zu existiren vermögen.

m- und p-**Amidophenylessigsäure** schmelzen bei 149° und 200°.

m- und p-**Amidohydrozimmtsäure** schmelzen bei 84° und 131°.

4-**Amido**-3-**nitrohydrozimmtsäure**, F. 145°, aus p-Acetamidohydrozimmtsäure.

p-**Amidohydratropasäure**, F. 128° (vgl. S. 326).

γ- und δ-Lactame der o-Amidophenylfettsäuren.

Oxindol, o-*Amidophenylessigsäurelactam* $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2.CO\\ [2]NH\diagup\end{cases}$, F. 120°, entsteht aus der o-Nitrophenylessigsäure durch Reduction mit Zinn und Salzsäure, und aus *Dioxindol*, dem Lactam der o-Amidomandelsäure (s. d.), durch Reduction mit Natriumamalgam. Durch Erhitzen mit Barytwasser auf 150° geht das Oxindol in o-amidophenylessigsaures Baryum über, aus dem durch Säuren das Oxindol abgeschieden wird (B. **16**, 1704). Mit salpetriger Säure geht Oxindol in Isatoxim (s. d.) über.

Acetoxindol $C_8H_6ON.COCH_3$, F. 126°, entsteht aus Oxindol mit Essigsäureanhydrid. o-**Acetamidophenylessigsäure** $CH_3CO.NH.C_6H_4CH_2CO_2H$, F. 142°, bildet sich aus Acetoxindol beim Lösen in verdünnter Natronlauge und zerfällt, mit Alkalien oder Säuren erhitzt, in Oxindol und Essigsäure.

p-**Amidooxindol** $NH_2.C_8H_6NO$, schmilzt gegen 200°, es entsteht durch Reduction von 2,4-Dinitrophenylessigsäure (S. 292) mit Sn und Salzsäure. Reducirt man mit Schwefelammonium, so erhält man 4-**Amido**-2-**nitrophenylessigsäure**, F. 185° (B. **14**, 824), vgl. o- Nitrophenyl-isonitrosoessigsäure.

Atroxindol, o-*Amidohydratropasäurelactam* $C_6H_4\begin{cases}[1]CH(CH_3).CO\\ [2]NH\text{———}\diagup\end{cases}$, F. 119°.

Hydrocarbostyril, *Amidohydrozimmtsäurelactam*, F. 163°, aus o-Nitrohydrozimmtsäure mit Zinn und Salzsäure (Glaser und Buchanan 1869) (B. **15**, 2103); wird auch aus Hydrocarbostyrilcarbonsäure, die durch Reduction von o-Nitrobenzylmalonsäure entsteht, durch Erhitzen, sowie aus Hydrindonoxim (s. d.) durch Beckmann'sche Umlagerung gewonnen (B. **29**, 667). Hydrocarbostyril steht in einer ähnlichen Beziehung zum *Chinolin*, wie das Oxindol zum Indol:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2.CH_2\\ [2]NH.\dot{C}O\end{cases}\text{ Hydrocarbostyril}\qquad C_6H_4\begin{cases}[1]CH{=}CH\\ [2]N{=\!=}\dot{C}H\end{cases}\text{ Chinolin.}$$

p-**Amidohydrocarbostyril** $NH_2C_9H_8NO$, F. 211°, entsteht neben 4-**Amido**-2-**nitrohydrozimmtsäure**, F. 139°, aus 2,4-Dinitrohydrozimmtsäure.

7. Diazobenzoësäuren (S. 120) entstehen auf ähnliche Weise aus den mineralsauren Salzen der Amidobenzoësäuren mit salpetriger Säure wie die gewöhnlichen Diazoverbindungen aus den Anilinsalzen. Aus dem Amid der o-Amidobenzoësäure bildet sich mit salpetriger Säure das *Benzazimid* (S. 300). Die freien Diazobenzoësäuren sind sehr wenig beständig. Das **Diazid** der

Anthranilsäure $C_6H_4\begin{cases}[1]CO\\[2]N_2\end{cases}O$, weisse, glänzende Nadeln, wird aus dem Chlorid mit Silberoxyd erhalten (B. **29**, 1535).

8. Diazoamidobenzoësäuren (S. 133) entstehen beim Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung der Amidobenzoësäuren. **Diazo-m-amidobenzoësäure** $CO_2H[1]C_6H_4[3]N{=}N{-}NH[3']C_6H_4[1']CO_2H$, orangerotes Pulver, giebt mit Fluorwasserstoff: m-Fluorbenzoësäure (S. 137).

9. Diazoimidobenzoësäuren, *Azidobenzoësäuren* $\overset{N}{\underset{N}{\vdots}}\!>N.C_6H_4CO_2H$ (S. 138) entstehen aus den Diazobenzoësäureperbromiden mit Ammoniak oder aus den Hydrazinbenzoësäuren mit salpetriger Säure. o-Verbindung, F. gegen 70°, ihr Amid, F. 136°, findet sich auch unter den Zersetzungsproducten von o-Azidobenzaldoxim mit Natronlauge (B. **35**, 1889). m-Verbindung, F. 160° (B. **35**, 3718); p-Verbindung, F. 185° (B. **9**, 1658).

10. Azoxybenzoësäuren $O\begin{cases}N.C_6H_4CO_2H\\ \dot{N}.C_6H_4CO_2H\end{cases}$ entstehen aus den Nitrobenzoësäuren durch Reduction mit alkoholischem Kali (S. 140). Die o-Verbindung wird auch aus n-Oxindolcarbonsäure (s. d.) durch Oxydation mit alkalischem Permanganat und aus o-Azidobenzoësäure (s. o.) durch Zersetzung mit Aetzlaugen erhalten (B. **17**, 1904; **24**, R. 666; **29**, 656; **36**, 374).

11. Azobenzoësäuren $\begin{matrix}N.C_6H_4CO_2H\\ \dot{N}.C_6H_4CO_2H\end{matrix}$ entstehen aus den Nitrobenzoësäuren durch Reduction mit Natriumamalgam, oder Zinkstaub und Natronlauge in alkoholischer Lösung und aus den Nitrobenzaldehyden durch Einwirkung sehr starker Natronlauge (B. **34**, 4132; C. 1904 I, 722). o-, m- und p-Azobenzoësäure zersetzen sich beim Schmelzen. Beim Destilliren der Calciumsalze entsteht *Azophenylen* oder *Phenazin* (s. d.). **Azobenzol-o-monocarbonsäure** $C_6H_5N_2[1]C_6H_4[2]COOH$, F. 92°, und dessen Homologe entstehen durch Condensation von o-Nitrobenzoësäure mit primären Anilinen (C. 1909 I, 69). Durch PCl_5 werden sie in *γ-Oxy-β-phenylindazole* (s. d.) umgewandelt (C. 1907 I, 469). **Azobenzol-m-monocarbonsäure,** F. 171°. **Azobenzol-p-monocarbonsäure** $C_6H_5N_2C_6H_4[4]COOH$, F. 238°, wird aus p-Amidoazobenzol über das Cyanid, sowie aus Benzolazo-p-toluol durch Oxydation mit Chromsäure erhalten (A. **303**, 385). **o-Tolylazobenzoësäure** $CH_3[2]C_6H_4.N{:}NC_6H_4[2]COOH$, F. 148°, aus o-Nitrotoluol durch Behandlung mit fein verteilten Metallen und Alkalilauge (C. 1903 II, 973). m- und **p-Benzaldehydazo-m- und -p-benzoësäure** $CHOC_6H_4N_2C_6H_4COOH$ entstehen aus m- und p-Azoxybenzaldehyd (S. 257) durch Umlagerung mittelst conc. Schwefelsäure (B. **36**, 3469, 3801).

12. Hydrazinbenzoësäuren. Die symmetrischen Hydrazobenzoësäuren entstehen aus den Azobenzoësäuren durch Reduction mit Natriumamalgam oder mit Eisenvitriol und Natronlauge. **o-Hydrazobenzoësäure,** F. 205°. **m-Hydrazobenzoësäure** $CO_2H[3]C_6H_4[1]NH.NH[1']C_6H_4[3']CO_2H$. Die o- und m-Hydrazobenzoësäure lagern sich beim Kochen mit Salzsäure in *Diamidodiphenyldicarbonsäuren* (s. d.) um. Die Umlagerung der m-Hydrazobenzoësäure in p-Diamidodiphensäure ist für den Nachweis der Constitution der Diphensäure (s. d.) und damit der Constitution des Phenanthrens von Bedeutung. **p-Hydrazobenzolcarbonsäure** $C_6H_5NHNHC_6H_4(4)COOH$, F. 193°, giebt bei der Umlagerung unter CO_2-Abspaltung Benzidin (A. **303**, 384).

Durch Reduction der Diazobenzoësäurechlorhydrate und -nitrate erhält man o-, m-, **p-Hydrazinbenzoësäure** $NH_2NH.C_6H_4CO_2H$; o-Cyanphenylhydrazin $NH_2NH[2]C_6H_4CN$, F. 153°, aus o-Diazobenzonitril durch Reduction, scheint sich auch durch Reduction des Phen-β-triazonoxims

$C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(NOH).NH \\ N=\!=\!=N\end{matrix}\right.$ zu bilden (B. **36**, 805). o-, m-, p-Benzoësäurethionylhydrazon $SO:NNHC_6H_4COOH$, F. 155°, 231°, 258° (B. **27**, 2555). Benzyliden-o-hydrazinbenzoësäure $C_6H_5CH:NNH.C_6H_4COOH$, F. 224°, wird durch Natriumamalgam zu o-Benzylhydrazinbenzoësäure $C_6H_5CH_2$ $NHNHC_6H_4COOH$, F. 134° u. Z., reducirt. Beim Erhitzen für sich oder besser mit $POCl_3$ im offenen Gefäss liefert die o-Hydrazinbenzoësäure ein inneres Anhydrid: **o-Hydrazinbenzoësäurelactazam** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO \\ NH\end{matrix}\right\rangle NH$, F. 242° u. Z., während beim Erhitzen mit $POCl_3$ unter Druck *Chlorindazol* $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CCl \\ N\end{matrix}\right\rangle NH$ entsteht (B. **35**, 2315).

13. Phosphinbenzoësäuren: **Trimethylphosphor-p-benzbetaïn** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO\text{——} \\ [4]P(CH_3)_3\end{matrix}\right\rangle O$ wird aus p-Tolyltrimethylphosphoniumchlorid durch Oxydation mit alkalischem Permanganat erhalten; ähnlich wird das **Trimethylphosphortolubetaïn** aus Trimethylxylylphosphoniumchlorid dargestellt (B. **31**, 2919).

14. Sulfobenzoësäuren.

Beim Sulfuriren der Benzoësäure mit dampfförmigem SO_3 entsteht hauptsächlich m-Säure neben wenig p-Säure (A. **178**, 279). Die drei Monobenzoësäuren $SO_3H.C_6H_4CO_2H$ werden durch Oxydation der drei Toluolsulfosäuren mit MnO_4K erhalten. Oxydirt man statt der freien Säuren die Toluolsulfamide mit Kaliumpermanganat, dann geben m- und p-Toluolsulfamid: m- und p-Sulfaminbenzoësäure, während das o-Toluolsulfamid: das Benzoësäuresulfinid oder die Anhydrosulfaminbenzoësäure, genannt Saccharin (B. **12**, 469), giebt, aus dem man durch Verseifen mit Salzsäure die o-Sulfobenzoësäure gewinnt (B. **33**, 3485). o- und p-Sulfobenzoësäure entstehen nebeneinander beim Kochen von m-nitrobenzolsulfonsaurem Kalium mit einer wässerigen Lösung von Cyankalium; ähnlich, wie bei der Bildung von Chlorbenzoësäuren aus Halogennitrobenzolen mit CNK (S. 290) nimmt die eintretende Cyangruppe nicht den Platz der verdrängten Nitrogruppe ein (C. 1905 II, 230).

o-Sulfobenzoësäure $SO_3H[2]C_6H_4CO_2H + 3H_2O$, F. 141° (wasserfrei), erinnert im Verhalten an die *Phtalsäure* (s. d.), sie bildet z. B. *Phtaleïne* (s. d.; C. 1898 II, 717, 1105), ein Anhydrid und ein Imid. Durch Einwirkung von PCl_5 werden zwei Dichloride, F. 40° und 79°, erhalten, von denen das höher schmelzende, *stabile* der Formel $C_6H_4\left\{\begin{matrix}COCl \\ SO_2Cl\end{matrix}\right.$, das niedrig schmelzende, *labile* der Formel $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CCl_2 \\ SO_2\end{matrix}\right\rangle O$ zu entsprechen scheint. Beim Kochen mit Alkoholen liefern sie: Estersulfosäuren $SO_3HC_6H_4CO_2R$; mit Natriumaethylat o-Sulfobenzoësäurediaethylester, $Kp._{22}$ 212°; mit Ammoniak entsteht aus dem symmetrischen Chlorid (F. 79°): Benzoylsulfinid (s. u.), aus dem unsymmetrischen labilen hauptsächlich **o-Cyanbenzolsulfosäure** $CN[1]C_6H_4[2]SO_3H$, F. 279°, (Chlorid, F. 67,5°), welche auch aus der o-Anilinsulfosäure (S. 176) durch Vermittelung der Diazoverbindung erhalten wurde (B. **28**, R. 751). Mit Anilin bilden die Chloride: **o-Sulfobenzoësäureanil** $C_6H_4\langle\begin{matrix}SO_2 \\ CO\end{matrix}\rangle NC_6H_5$, F. 190°, sym-**Dianilid** $C_6H_4(CONHC_6H_5)SO_2NHC_6H_5$, F. 195°, und as-**Dianilid** $C_6H_4\langle\begin{matrix}C(NHC_6H_5)_2 \\ SO_2\text{——}\end{matrix}\rangle O$, F. 270—280° u. Z.; mit $POCl_3$ geben die beiden letzteren das **Dianil** $C_6H_4\langle\begin{matrix}C(:NC_6H_5) \\ SO_2\text{——}\end{matrix}\rangle NC_6H_5$, F. 189°.

Bei der Reduction giebt das *labile* Chlorid: Sulfobenzid (S. 246), das *stabile* Thiosalicylsäure $SH.C_6H_4COOH$ (S. 323); durch Condensation mit Benzol mittelst Al_2Cl_6 entsteht hauptsächlich das sym. Product: $C_6H_5CO.C_6H_4SO_2C_6H_5$; daneben wurde auch das asym. Triphenylmethanderivat: $(C_6H_5)_2C.C_6H_4SO_2O$ erhalten (B. **31**, 1648; C. 1906 II, 329). Aus p-Nitro- und p-Brom-o-sulfobenzoësäure entstehen mit PCl_5 ebenfalls je zwei isomere Dichloride, die in ihren Umsetzungen ähnliche Unterschiede aufweisen (C. 1904 I, 274, 369).

o-**Sulfobenzoësäureanhydrid**, F. 118°, aus der Säure mit Acetylchlorid, giebt mit Benzol und Aluminiumchlorid: Benzophenon-o-sulfosäure $C_6H_5CO.C_6H_4SO_3H$ (B. **33**, 3486); die isomere **Phenylsulfon-o-benzoësäure** $C_6H_5.SO_2.C_6H_4CO_2H$, F. 268°, entsteht aus Phenyl-o-tolylsulfon durch Oxydation (C. 1901 I, 692).

o-**Sulfochloridbenzoësäuremethylester** $SO_2Cl.C_6H_4COOCH_3$, F. 65°, entsteht aus o-**Benzoësulfinsäureester** $SO_2H.C_6H_4COOCH_3$, F. 99°, mit Chlor; letzterer wird aus Anthranilsäureester durch Diazotiren und Ersatz der Diazogruppe durch den Sulfinrest (S. 131) dargestellt (C. 1901 II, 961).

o-**Sulfamidbenzoësäure** $NH_2SO_2[2]C_6H_4[1]CO_2H$ schmilzt bei 153—155° unter Uebergang in das Sulfinid. Methyl- und Aethylester, F. 119° und 84° (C. 1899 I, 1093). Die Säure entsteht durch Oxydation von o-Toluolsulfamid mit rotem Blutlaugensalz (B. **19**, R. 689) und aus ihrem inneren Anhydrid mit warmer Alkalilauge. Aus der Sulfobenzoësäure bildet sich durch Schmelzen mit Rhodanammonium die isomere o-**Benzamidsulfosäure** $C_6H_4(CONH_2)SO_3H$, F. 194°, die mit Kaliumhypobromit o-Sulfanilsäure liefert (B. **29**, R. 102).

o-**Anhydrosulfamidbenzoësäure**, *Benzoësäuresulfinid* $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO\\ [2]SO_2\end{matrix}\right\rangle NH$, genannt **Saccharin**, F. 220°. Es wurde 1879 von J. Remsen und C. Fahlberg entdeckt. Seine Darstellung wurde oben mitgeteilt. Es wird auch aus dem Umsetzungsproduct von PCl_5 mit o-Benzaldehydsulfosäure (S. 258) durch Einwirkung von NH_3 und darauf folgende Oxydation mit Luft (C. 1898 I, 540), sowie aus o-Benzoësulfinsäure (s. o.) beim Erhitzen mit Hydroxylamin erhalten (B. **32**, 1144). Der Körper wird technisch in beträchtlichen Mengen bereitet, um Verwendung als »*Süssstoff*« zu finden, denn er ist 500 mal süsser als Rohrzucker. Saccharin ist schwer löslich in Wasser, verhält sich ähnlich dem Succinimid und Phtalimid wie eine starke Säure, indem es Imidsalze zu bilden vermag, von denen das in Wasser leicht lösliche Natriumsalz $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO\\ [2]SO_2\end{matrix}\right\rangle NNa$ 400 mal süsser als Rohrzucker ist; es setzt sich leicht mit Haloïdverbindungen, wie Benzylchlorid, Acetylchlorid zu N-Derivaten des Saccharins um (B. **25**, 1737; **29**, 1048). Mit Phosphorpentachlorid bildet das Saccharin bei 180° **Pseudosaccharinchlorid** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CCl\\ [2]SO_2\end{matrix}\right\rangle N$, F. 149°, während bei 70—75° o-Cyanbenzolsulfochlorid (S. 304) entsteht (B. **29**, 2295; C. 1906 I, 1609). Mit Phenolen und Amidophenolen condensirt sich das Saccharin zu *phtaleïnartigen* Farbstoffen: Sacchareïnen (C. 1897 II, 847; 1899 I, 718).

Alle Sulfosäuren, deren Sulfogruppe sich in o-Stellung zu der Carboxylgruppe einer Alkylbenzoësäure befindet, vermögen *Sulfinide* oder *Sulfocarbonsäureimide* zu bilden (B. **25**, 1737).

Ueber Ester und Estersäuren aus o- und p-Sulfobenzoësäure s. M. **23**, 1093.

3,5-Disulfobenzoësäure entsteht durch Erhitzen von Benzoësäure mit 70% SO_3 enthaltender, rauchender Schwefelsäure auf 250° im Druckrohr (B. **35**, 2305). **2,4-Disulfobenzoësäure**, aus 2,4-Toluoldisulfosäure (B. **14**, 1205).

Diphenylsulfon-o-monocarbonsäure $C_6H_5SO_2[2]C_6H_4[1]COOH$, F. 144°, entsteht durch Oxydation von Phenyl-o-tolylsulfon und Phenylthiosalicylsäure (S. 324) mit MnO_4K, oder durch Erhitzen der Kaliumsalze der o-Chlorbenzoësäure und Benzolsulfinsäure in wässeriger oder amylalkoholischer Lösung bei Gegenwart von Kupfer. Beim Erhitzen mit conc. SO_4H_2 geht die Säure in *Benzophenonsulfon* $C_6H_4\langle{SO_2 \atop CO}\rangle C_6H_4$ (s. d.) über (B. **38**, 729; C. 1905 I, 1394).

Ib. Einwertige Oxyphenylparaffinalkohole und ihre Oxydationsproducte.

1. Einwertige Oxyphenylparaffinalkohole oder Phenolalkohole.

Die einwertigen Phenolalkohole enthalten ausser dem alkoholischen Hydroxyl noch mit dem Benzolkern verbundene Hydroxyle, die ihnen die Eigenschaften der Phenole verleihen. Einige Alkohole dieser Gruppe sind einfache Umwandlungsproducte lange bekannter Pflanzenstoffe. Besonderes Interesse beanspruchen eine Anzahl von Mono- und Dioxyphenylaethylaminen wegen ihrer starken physiologischen Wirkung und ihres Vorkommens im Pflanzen- und Tierreich, vgl. p-Oxyphenylaethylamin und Hordenin.

Bildungsweisen. Von den bei den Benzylalkoholen angeführten Bildungsweisen führten einige auch zu Phenolalkoholen: 1. Die Reduction von entsprechenden Aldehyden und Ketonen; 2. die Behandlung von Aldehyden mit Alkalilauge, 3. von Amiden mit Natriumamalgam (B. **24**, 175). 4. Mit den Benzylalkoholen sind sie durch die Amidophenylparaffinalkohole verknüpft, die mit salpetriger Säure in die Oxyphenylparaffinalkohole übergehen. Kernsynthetisch entstehen Phenolalkohole 5. aus Phenolen mit Methylenchlorid (B. **13**, 435) oder mit Formaldehyd und Natronlauge (B. **27**, 2411; **35**. 3844; J. pr. Ch. [2] **50**, 225; B. **40**, 2524); Phenole mit sog. negativen Substituenten (wie NO_2, Cl, CHO, COOH) condensiren sich mit Formaldehyd und Salzsäure zu Oxybenzylchloriden, in denen das Chloratom sehr leicht durch OH oder OR substituirbar ist (B. **34**, 2455; C. 1902 II, 894); 6. durch Einwirkung von Alkylmagnesiumhaloiden auf Phenolcarbonsäureester. Mit der Bildungsweise 5 der Phenolalkohole nahe verwandt ist die kernsynthetische Darstellung acylirter Oxybenzylamine durch Condensation von Phenolen mit N-Methylolacylamiden $RCONHCH_2OH$ (A. **343**, 215).

Monoxybenzylalkohole $HOC_6H_4CH_2OH$. Die drei theoretisch denkbaren Isomeren sind dargestellt, sie werden durch Reduction der ihnen entsprechenden Aldehyde mit Natriumamalgam erhalten; der bekannteste ist der o-*Oxybenzylalkohol* oder das *Saligenin*:

o-Oxybenzylalkohol F. 82°.
m-Oxybenzylalkohol » 67°.
p-Oxybenzylalkohol » 110°.

Saligenin oder o-*Oxybenzylalkohol* wurde zuerst durch Spaltung des Glucosides Salicin (s. d.) mittelst *Emulsin* (s. Bd. I), *Ptyalin* oder verdünnten Säuren neben Glucose erhalten (1845 Piria, A. **56**, 37):

$$C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4.CH_2OH + H_2O = HO.C_6H_4CH_2OH + C_6H_{12}O_6.$$

Nach den allgemeinen Bildungsweisen wurde das Saligenin aus *Salicylaldehyd*, *Salicylsäureamid*, o-*Amidobenzylalkohol* und aus *Phenol* bereitet.

Es ist in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht löslich; seine Lösung wird durch Eisenchlorid tiefblau gefärbt. Durch Behandlung mit Säuren geht es in einen harzartigen Körper: *Saliretin* genannt (ῥητίνη Harz), über. Es sind Aether und Substitutionsproducte des Saligenins bekannt, die teilweise aus den entsprechenden Salicylabkömmlingen bereitet wurden.

o-**Oxybenzylamin**, *Salicylamin*, F. 121° (B. **23**, 2744). o-**Oxybenzylanilin**, F. 108°, wird auch durch Vereinigung von Anhydroformaldehydanilin (S. 93) mit Phenol erhalten (C. 1900 II, 457; A. **315**, 138). Die O-Acetylverbindungen der o-Oxybenzylamine und -aniline sind unbeständig und lagern sich freiwillig in die isomeren N-Acetylverbindungen um (A. **332**, 159), vgl. S. 198 und 245. Bei der Acetylirung substituirter o-Oxybenzylaniline zeigen sich Reactionshinderungen (B. **32**, 2057).

Anisalkohol, p-*Methoxybenzylalkohol* $CH_3O[4]C_6H_4[1]CH_2OH$, F. 45°, Kp. 259°, bildet sich mit alkoholischem Kali aus Anisaldehyd (s. d.), in den er durch Oxydation übergeht.

p-**Homosaligenin** $CH_3[5]C_6H_3[2](OH)CH_2OH$, F. 105°, aus p-Kresol nach Bildungsweise 5. (S. 306; B. **42**, 2539).

p-**Thymotinalkohol** $CH_3[2]C_3H_7[5]C_6H_2[4]OH[1]CH_2OH$, F. 120° (B. **27**, 2412).

o-**Oxyphenylaethylalkohol** $HO[2]C_6H_4[1]CH_2CH_2OH$, $Kp._{12}$ 169°, entsteht bei der Spaltung von *Cumaron* $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH{:}CH\\ [2]O—\end{matrix}\right.$ (s. d.) mit alkohol. Kali neben o-Oxyphenylessigsäure; das Bromid des Alkohols giebt bei der Behandlung mit Natronlauge den cycl. Phenolalkoholaether, das sog. Hydrocumaron $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_2CH_2\\ [2]O—\end{matrix}\right.$, Kp. 188°, welches sich auch aus Cumaron durch Reduction mit Na und Alkohol, sowie aus Bromaethyl-o-bromphenylaether $BrC_6H_4OCH_2.CH_2Br$ durch Condensation mittelst Natrium bildet (B. **36**, 2873).

o-**Oxyphenylaethylamin** $HO[2]C_6H_4[1]CH_2CH_2NH_2$, Chlorhydrat F. 153°, entsteht aus dem Hydrazid der Melilotsäure durch Abbau. Das durch Einwirkung von JCH_3 erhältliche quartäre Jodmethylat der Base, F. 218°, liefert beim Erhitzen mit Natronlauge, unter Abspaltung von Trimethylamin, *Hydrocumaron* (s. o.) (B. **38**, 2067).

p-**Oxyphenylaethylamin** $HO[4]C_6H_4[1]CH_2CH_2NH_2$, F. 162°, wird als der wirksame Bestandteil des Mutterkorns angesprochen; es besitzt ähnliche blutdrucksteigernde Wirkungen wie das ihm nahe verwandte *Adrenalin* (s. d.). Es entsteht aus dem Tyrosin (s. d.), einem wichtigen Eiweissspaltungsproduct, durch Fäulnis oder durch Erhitzen unter Abspaltung von CO_2. Synthetisch erhält man das p-Oxyphenylaethylamin durch Reduction von p-Oxybenzylcyanid oder aus dem Anisylidennitromethan: $CH_3O[4]C_6H_4[1]CH{:}CHNO_2$, durch Reduction und Verseifung mit HJ (B. **42**, 4778).

Durch Methyliren des p-Methoxyphenylaethylamins und Verseifung der Methoxylgruppe mit HJ erhält man das

p-**Oxyphenyldimethylaethylamin,** *Hordenin* $HO[4]C_6H_4[1]CH_2CH_2N(CH_3)_2$, F. 117°, ein Alkaloïd, das den wirksamen Bestandteil der Gerstenkeimlinge bildet (B. **43**, 306).

p-**Oxyphenylisopropylamin** $HOC_6H_4CH_2.CH(NH_2)CH_3$, F. 126°, durch Reduction des p-Oxyphenylacetoxims (B. **43**, 192).

o-**Oxyphenylaethylcarbinol** $HO[2]C_6H_4CH(OH)C_2H_5$, $Kp._{0,25}$ 125—130°, wird durch Reduction von o-Oxyphenylaethylketon, synthetisch aus Tetraacetylhelicin (S. 313) mit Zinkaethyl gewonnen (C. 1902 II, 214; B. **36**, 2575).

o-**Oxyphenyldiaethylcarbinol** $HO[2]C_6H_4C(OH)(C_2H_5)_2$, F. 57°, aus Salicylsäureester mit C_2H_5MgJ, spaltet leicht Wasser ab, dabei in ein Olefinphenol übergehend (C. 1903 I, 1222).

o-**Chlor**-p-**oxybenzylalkohol** und p-**Chlor**-o-**oxybenzylalkohol** $ClC_6H_3(OH)CH_2OH$ sowie o-**Nitro**-p-**oxy**- und p-**Nitro**-o-**oxybenzylalkohol** entstehen in Form ihrer sehr leicht verseifbaren Haloïdester (vgl. unter Pseudophenolhaloïde) aus den Chlor- und Nitrophenolen mit Formaldehyd und Halogenwasserstoff. Das durch Reduction des p-Nitro-o-oxybenzylalkohols entstehende p-**Amidosaligenin** $NH_2[4]C_6H_3[2]OH[1]CH_2OH$ findet unter dem Namen *Edinol* als photographischer Entwickler Verwendung (B. **34**, 2455; C. 1902 II, 394, 1439).

Pseudophenolhaloïde, Methylenchinone, Chinole.

Pseudophenolalkoholhaloïde: Ein eigenartiges Verhalten zeigen gewisse Halogenwasserstoffester von Phenolalkoholen, besonders solche o- und p-Oxybenzylbromide und -chloride, in denen Kernwasserstoffe durch Chlor oder Brom substituirt sind. Derartige Producte erhält man 1. durch Einwirkung von HBr auf die entsprechenden Phenolalkohole; 2. aus Vinylphenolen durch Addition von HBr oder Br_2; 3. durch geeignete Bromirung von o- und p-Alkylphenolen, z. B.:

o-**Oxymesitylchlorid** $C_6H_2[3,5](CH_3)_2[2,1](OH)CH_2Cl$, F. 58°. o-**Oxyisodurylchlorid** $C_6H[3,5,6](CH_3)_3[2,1](OH)CH_2Cl$, F. 100°. m-**Brom**-o-**oxybenzylbromid** $C_6H_3[3]Br[2,1](OH)CH_2Br$, F. 98°. m,m-**Dibrom**-o-**oxybenzylbromid** $C_6H_2[3,5]Br_2[2,1](OH)CH_2Br$, F. 117°. **Tribrom**-o-**oxybenzylbromid** $C_6HBr_3[2,1](OH)CH_2Br$, F. 134°. **Tetrabrom**-o-**oxybenzylbromid** $C_6Br_4[2,1](OH)CH_2Br$, F. 156°. **Dibrom**-o-**oxymesitylbromid** $C_6Br_2(CH_3)_2[2,1](OH)CH_2Br$, F. 150°. **Brom**-o-**oxyisodurylbromid** $C_6Br(CH_3)_3[2,1](OH)CH_2Br$, F. 112°. m,m-**Dibrom**-p-**oxybenzylbromid** $C_6H_2Br_2[4,1](OH)CH_2Br$, F. 150°. **Dibrom**-p-**oxypseudocumylbromid** $C_6Br_2(CH_3)_2[4,1](OH)CH_2Br$, F. 126°. **Dibrom**-p-**oxymesitylbromid,** F. 147°. **Tetrachlor**-p-**oxybenzylbromid** $C_6Cl_4[4,1](OH)CH_2Br$, F. 160° und -**chlorid** F. 146°. **Penta-, Hexa-** und **Heptabrom**-p-**aethylphenol** $C_6HBr_3[4,1](OH)CHBr*CH_2Br$, $C_6HBr_3[4,1](OH)CHBr*CHBr_2$ und $C_6Br_4[4,1](OH)CHBr*CHBr_2$, **Tetrabromisoeugenol** $C_6HBr_2[3]OCH_3[4,1](OH)CHBr*CHBrCH_3$. **Heptabrom**-p-**isopropylphenol** $C_6Br_4[2,1](OH)CBr*(CHBr_2)CH_3$, F. 183° u. a. m.

Diese Substanzen sind in Alkali unlöslich und weisen dabei eine abnorme Beweglichkeit des einen aliphatisch gebundenen Bromatoms auf, indem sich dieses Bromatom bei der Behandlung mit Wasser, Alkoholen, Eisessig, Aminen, Cyankalium oder Kaliumsulfhydrat sehr leicht gegen die Reste OH, OAlk, $OCOCH_3$, NHR, CN, SH austauschen lässt; mit Phenolen und tertiären Aminen vom Typus des Dimethylanilins setzen sie sich mit grösster Leichtigkeit ohne Condensationsmittel zu Diphenylmethanabkömmlingen um. Aehnliche Reactionsfähigkeit wie die Pseudophenolalkoholhaloïde besitzen die entsprechenden Rhodanide, Acetate und

Nitrokörper, wie $C_6Br_2(CH_3)_2[4,1](OH)CH_2NO_2$ (B. **34**, 4264; vgl. auch das analoge Verhalten der Propenylphenoldibromide). Zur Erklärung des Verhaltens dieser wegen der Alkaliunlöslichkeit als »*Pseudophenole*« bezeichneten Substanzen nimmt man an, dass infolge noch unaufgeklärter Einflüsse die CH_2Br- (oder CHBr-) Gruppe dem para- oder ortho-ständigen Hydroxyl so stark genähert ist, dass bei den meisten Reactionen zunächst Abspaltung von HBr eintritt und sich höchst reactionsfähige »*Methylenchinone* oder *Chinonmethane*« (B. **36**, 2336) bilden, welche unter Addition der Agentien weiter reagiren, oder man betrachtet die Pseudophenolbromide bereits als chinonähnliche Substanzen entsprechend dem folgenden Schema:

$$\left.\begin{matrix} BrCH_2\langle\quad\rangle OH \\ \text{oder} \\ \overset{BrCH_2}{H}\rangle\langle\quad\rangle:O \end{matrix}\right\} \rightarrow CH_2:\langle\quad\rangle:O \xrightarrow{H_2O} HOCH_2\langle\quad\rangle OH$$

Pseudophenolbromide Methylenchinone Phenolalkohole.

In ihrem sonstigen chemischen Verhalten entsprechen die Pseudophenole völlig den Phenolen, indem sie wie diese leicht in O-Acetylverbindungen und Urethane übergeführt werden können.

Methylenchinone. Die bei den Umsetzungen der Pseudophenolhaloïde als Zwischenproducte angenommenen Methylenchinone lassen sich aus den o- und p-Pseudophenolbromiden durch Behandlung mit Natriumacetatlösung oder verdünnter Alkalilauge erhalten. Die o-Methylenchinone bilden sich weit leichter wie die Verbindungen der Parareihe, so dass die p-Methylenchinone aus den einfacheren Pseudophenolbromiden meist nicht isolirbar sind, da sie theils in alkaliunlösliche Polymerisationsproducte, theils in alkalilösliche Condensationsproducte, z. B. Derivate des p_2-Dioxydiphenylmethans übergehen. Dagegen lassen sich aus den Pseudobromiden des p-Aethylphenols, Isoeugenols und p-Isopropylphenols (s. o.) Abkömmlinge des p-*Aethyliden*-, p-*Propyliden*- und p-*Isopropylidenchinons* fassen. Die Methylenchinone sind gelb gefärbte Substanzen, die unter dem Einfluss des Lichtes oder durch Säuren leicht in farblose Polymerisationsproducte übergehen. In ihrem chemischen Verhalten besteht zwischen den o- und p-Methylenchinonen ein auffallender Unterschied. Während die Verbindungen der Parareihe höchst reactionsfähige Substanzen sind, die sich leicht mit Wasser, Alkoholen, Essigsäure, Halogenwasserstoff zu den betreffenden Phenolalkoholderivaten vereinigen, verhalten sich die o-Methylenchinone diesen Reagentien gegenüber völlig indifferent, so dass letztere wohl kaum als Zwischenproducte bei den Umsetzungen der o-Pseudophenolhaloïde angesehen werden können (vgl. o.).

o-**Isodurylenchinon** $CH_2:[1]C_6H(CH_3)_3[2]:O$, F. 129°. **Tetrabrom-o-methylenchinon** $CH_2:[1]C_6Br_4[2]:O$, F. ca. 130°. **Brom-o-isodurylenchinon** $CH_2:[1]C_6Br(CH_3)_3[2]:O$, F. 155°. **Dibromdimethyl-o-methylenchinon** $CH_2:[1]C_6Br_2(CH_3)_2[2]:O$, F. 168°. **Hexabrom-p-aethylidenchinon** $CHBr_2CH:[1]C_6Br_4[4]:O$; **Tribrommethoxy-p-propylidenchinon** $CH_3CHBrCH:[1]C_6HBr_2(OCH_3)[4]:O$; **Heptabrom-p-isopropylidenchinon** $CH_3(CHBr_2)C:[1]C_6Br_4[4]:O$, F. 185°.

Vgl. auch die weit beständigeren Methylenchinone der Di- und Triphenylmethanreihe, z. B. das *Diphenylmethylenchinon* oder *Chinodiphenylmethan;* auch die Farbstoffe der Benzophenon- und Triphenylcarbinolgruppe wie *Auramin*, *Rosanilin*, *Rosolsäure* u. s. w. sind als Derivate des Methylenchinons zu betrachten.

Litteratur vgl. Auwers, A. **301**, 203; **334**, 264; **344**, 93; B. **32**, 2978; **34**, 4256; **36**, 1878; **38**, 3302; **39**, 3160; Zincke, A. **320**, 145; **322**, 174; **329**, 1; **349**, 67; **350**, 269; **353**, 357.

Chinole: Verwandt mit den Pseudophenolen und Methylenchinonen ist die Körperklasse der Chinole, die andererseits auch in nahen Beziehungen zu den eigentlichen Chinonen (S. 220) stehen.

Chinole sind zuerst 1. aus para-alkylirten, brom- oder chlorsubstituirten Phenolen durch Oxydation mit Salpetersäure oder Stickoxyden erhalten worden, wobei als Zwischenproducte sog. Nitroketone oder Chinitrole auftreten, z. B.:

CH_3—(H Cl / H Cl)—OH —NO_3H→ CH_3, NO_2 >(H Cl / H Cl): O —Essigsre→ CH_3, HO >(H Cl / H Cl): O

Dichlor-p-kresol — Dichlor-toluchinitrol — Dichlor-toluchinol.

Durch Sulfomonopersäure werden auch die nichtsubstituirten p-Alkylphenole, wie p-Kresol, 2,4-Xylenol u. s. w. in geringem Betrage zu Chinolen oxydirt (B. **36**, 2028).

2. Die einfachsten Vertreter dieser Reihe aber wurden aus p-Alkylphenylhydroxylaminen (S. 79) durch Umlagerung mittelst Schwefelsäure gewonnen; als Zwischenproducte entstehen hierbei Iminchinole, die unter NH_3-Abspaltung in die Chinole übergehen:

CH_3—(H H / H H)—NHOH → CH_3, HO >(H H / H H): NH → CH_3, HO >(H H / H H): O

p-Tolylhydroxylamin — Iminotoluchinol — Toluchinol.

In analoger Weise geben die p-Alkylphenylhydroxylamine beim Erwärmen mit alkoholischer Schwefelsäure Iminochinolaether und Chinolaether:

CH_3—(H CH_3 / H H)—NHOH → CH_3, C_2H_5O >(H CH_3 / H H): NH → CH_3, C_2H_5O >(H CH_3 / H H): O

m-Xylyl-β-hydroxylamin — Iminoxylochinolaethylaether — Xylochinolaethylaether.

3. In kleiner Menge bilden sich Chinole auch aus Chinonen durch Einwirkung von Magnesiummethyljodid.

Die Chinole sind farblose, in Alkali lösliche, acidylirbare Substanzen; sie sind sehr leicht reducirbar zu den p-Alkylphenolen, aus denen sie durch Oxydation z. T. entstehen (s. o.).

Mit zwei Molecülen Hydroxylamin vereinigen sich die einfacheren Chinole, analog den α,β-Olefinketonen zu β-Hydroxylaminooximen (vgl. Bd. I); mit Phenylhydrazin entstehen je nach den Bedingungen: Phenylhydrazinoverbindungen, Diphenylhydrazone von Diketooxytetrahydrobenzolen, oder unter Austritt von $2H_2O$ Azoverbindungen.

Mit Alkylmagnesiumhaloïden liefern die Chinole *Dichinole* vgl. o. Bildungsweise 3.:

CH_3, OH >(Br Br / Br Br): O —C_2H_5MgJ→ CH_3, OH >(Br Br / Br Br)< C_2H_5, OH

Tetrabromtoluchinol — Tetrabrommethylaethyldichinol.

Characteristisch ist die Neigung der Chinole zu intramolecularen Atomverschiebungen, von denen die unter Einwirkung von Schwefelsäure erfolgende Wanderung der para-ständigen Alkylgruppe unter Bildung von Hydrochinonen hervorzuheben ist, z. B.:

CH_3, HO >(H CH_3 / H H): O → HO—(H CH_3 / CH_3 H)—OH

2,4-Dimethylchinol — p-Xylohydrochinon.

Bei den Chinolaethern verläuft diese Umlagerung in zwei Richtungen, indem beim Erwärmen mit alkoholischer Schwefelsäure neben Hydrochinonaethern, unter Wanderung der Alkoxylgruppe, Resorcinaether gebildet werden.

Beim Erwärmen mit conc. SO_4H_2 gehen die halogensubstituirten Methylchinole unter Abspaltung von Formaldehyd in p_2-Dioxydiphenylmethane über. Ein analoges Verhalten zeigen auch die isomeren p-Oxybenzylalkohole und deren Abkömmlinge, die Pseudophenolbromide, wobei wahrscheinlich die Methylenchinone als Zwischenproducte anzunehmen sind (A. **356**, 124). Tetrabromaethylchinol giebt bei der Behandlung mit conc. Schwefelsäure Tribromaethylchinon (A. **341**, 262).

In den halogensubstituirten Chinolen lässt sich leicht das eine in o-Stellung zur Chinolgruppe befindliche Halogenatom durch OH, NHC_6H_5 etc. ersetzen (vgl. die Analogie mit dem Chloranil S. 225).

Aus Nitrochlor-p-kresol erhält man durch Erhitzen mit Salpetersäure statt des zu erwartenden Chinols: *Nitrochlortoluchinon*, indem das Chinol Umlagerung zum Hydrochinon und Oxydation erleidet. Analog verhalten sich Nitrobrom- und Nitrodibrom-p-kresol (A. **341**, 310). Je nach der Structur der Chinole kann die Atomverschiebung auch in anderer Richtung verlaufen (vgl. B. **35**, 443).

p-Toluchinol $CH_3(OH)[4]C_6H_4{:}O$, F. 75°, aus p-Tolylhydroxylamin mit verdünnter Schwefelsäure, und in geringer Menge aus p-Kresol mit Sulfomonopersäure. **2,4-Dimethylchinol** $CH_3(OH)[4]C_6H_3[2](CH_3){:}O$, F. 73°, aus m-Xylyl-β-hydroxylamin mit kalter, verd. Schwefelsäure, liefert beim Erhitzen mit Säuren, Alkalien oder durch Belichtung p-Xylohydrochinon (S. 310). **2,4-Dimethylchinolaethylaether** $CH_3(OC_2H_5)[4]C_6H_3[2](CH_3){:}O$, $Kp._{12}$ 94°. **Imino-2,4-dimethylchinolaethylaether** $CH_3(OC_2H_5)[4]C_6H_3[2](CH_3){:}NH$, $Kp._{11}$ 98°, aus m-Xylyl-β-hydroxylamin mit alkoholischer Schwefelsäure. **Mesitylchinol** $CH_3(OH)[4]C_6H_2[2,6](CH_3)_2{:}O$, F. 46°, aus Mesitylhydroxylamin liefert durch Umlagerung Cumohydrochinon. **2,4,5-Trimethylchinol**, F. 116°, aus Pseudocumenol mit Sulfomonopersäure und aus p-Xylochinon mit CH_3MgJ (B. **36**, 2038). **Di-, Tri- und Tetrachlortoluchinol**, F. 123°, 90° und 166°, aus Di-, Tri- und Tetrachlor-p-kresol mit Salpetersäure entweder direct oder aus den zunächst gebildeten Chinitrolen (Bildungsweise 1). **Di-, Tri- und Tetrabromtoluchinol**, F. 134°, 128° und 205°; beim Behandeln mit alkoholischer Salzsäure werden in dem Tetrabromtoluchinol zwei, in dem Tribromtoluchinol ein Bromatom gegen Chlor ausgetauscht, unter Bildung von **Dibromdichlortoluchinol**, F. 162°, und **Dibromchlortoluchinol**, F. 135°. **Tetrabromaethylchinol** $C_2H_5(OH)[4]C_6Br_4{:}O$, F. 140°. **Tetrabrommethylaethyldichinol** $CH_3(OH)[1]C_6Br_4[4](OH)C_2H_5$, F. 191°, und **Tetrabromdiaethylchinol** $C_2H_5(OH)[1]C_6Br_4[4](OH)C_2H_5$, F. 180°, entstehen aus Tetrabromaethylchinol mit Methyl- bez. Aethylmagnesiumjodid.

Auch die Pseudophenolbromide werden durch Salpetersäure zu Chinolen oxydirt, welche mit Alkalien oder Silberoxyd behandelt unter HBr-Abspaltung Oxyde liefern:

$$CH_2Br\overset{Br\quad Br}{\underset{Br\quad Br}{\text{———}}}OH \longrightarrow \begin{matrix}CH_2Br\\OH\end{matrix}\!\!>\!\overset{Br\quad Br}{\underset{Br\quad Br}{\text{———}}}{:}O \longrightarrow \begin{matrix}CH_2\\O\end{matrix}\!\!>\!\overset{Br\quad Br}{\underset{Br\quad Br}{\text{———}}}{:}O$$

Pentabrom-p-kresol   Pentabromtoluchinol   Pentabromtoluchinoloxyd.

Die Oxyde addiren Bromwasserstoff und Acetylbromid unter Bildung von Hydrochinonderivaten:

$$\begin{matrix} CH_2\diagdown \overline{\;Br\;\;Br\;}{:}O \\ O - \;\;Br\;\;Br \end{matrix} \longrightarrow \begin{cases} \xrightarrow{HBr} BrCH_2O\overset{Br\;\;Br}{\underset{Br\;\;Br}{\text{———}}}OH \\ \xrightarrow{CH_3COBr} BrCH_2O\overset{Br\;\;Br}{\underset{Br\;\;Br}{\text{———}}}OCOCH_3 \end{cases}$$

Tetrabromtolu-
chinoloxyd

Litteratur vgl. Auwers, B. **35**, 425, 443; Bamberger, B. **33**, 3600; **35**, 1424, 3886; **36**, 1625; **40**, 1890, 2236; Zincke, B. **34**, 253; A. **328**, 261; **343**, 100; **341**, 309.

Dioxybenzylalkohole sind in freiem Zustand nicht bekannt, wohl aber sind durch Reduction einiger Aldehydaether mit Natriumamalgam Abkömmlinge des 2,5-Dioxy- und des 3,4-Dioxybenzylalkohols erhalten worden. **Dimethylgentisinalkohol** $(CH_3O)_2[2,5]C_6H_3[1]CH_2OH$, Kp. 278°.

Vanillylalkohol $CH_3O[3]HO[4]C_6H_3[1]CH_2OH$, F. 115°, aus *Vanillin* (S. 315).

Piperonylalkohol $CH_2\langle{O[3] \atop O[4]}\rangle C_6H_3[1]CH_2OH$, F. 51°, aus *Piperonal* (S. 316).

Homopiperonylalkohol $CH_2\langle{O[3] \atop O[4]}\rangle C_6H_3CH_2CH_2OH$, $Kp._{10}$ 156° s. B. **41**, 2752.

o-**Dioxybenzylamin**, F. 168° (B. **27**, 1799).

2. Aromatische Oxymonaldehyde, Phenolaldehyde.

Die Phenolaldehyde können 1. aus den Phenolalkoholen durch Oxydation mit Chromsäuremischung erhalten werden, 2. durch eine wichtige kernsynthetische Bildungsweise, bestehend in der Einwirkung von Chloroform und Alkalilauge auf Phenole, wobei das Chloroform in o- und p-Stellung zum Phenolhydroxyl eintritt und in die Aldehydogruppe umgewandelt wird (Reaction von Reimer, B. **9**, 1268):

$$C_6H_5OH + CHCl_3 + 4KOH = KO.C_6H_4CHO + 3KCl + 3H_2O.$$

Aus o- und p-alkylirten Phenolen entstehen bei der Behandlung mit Chloroform und Alkali neben den Phenolaldehyden chlorhaltige, alkaliunlösliche Producte mit Ketoncharacter z. B.:

$$CH_3\overset{H\;\;\;H}{\underset{H\;\;\;H}{\text{———}}}OH \longrightarrow \begin{matrix} CH_3\diagdown \\ CHCl_2\diagup \end{matrix}\overset{H\;\;\;H}{\underset{H\;\;\;H}{\text{———}}}{:}O;$$

diese Substanzen sind als Abkömmlinge des Ketodihydrobenzols zu betrachten und werden im Anschluss an diese Verbindungen abgehandelt.

3. Eine Kernsynthese von Phenolaldehyden wird ferner durch Einwirkung von Blausäure und HCl-Gas auf die Phenole oder deren Aether mit oder auch ohne Zugabe von Aluminiumchlorid bewirkt; es entstehen zunächst *Aldimine*, welche leicht in die Aldehyde umgewandelt werden (Gattermann, A. **357**, 313):

$$C_6H_5OH \xrightarrow{HN:C(HCl)} HN{:}CH.C_6H_4OH \longrightarrow OCH.C_6H_4OH.$$

In ähnlicher Reaction entstehen 3a) aus mehrwertigen Phenolen, Knallquecksilber und HCl: Oxime von Phenolaldehyden und 3b) aus mehrwertigen Phenolen, Formanilid und $POCl_3$: Phenylimine von Phenolaldehyden (B. **34**, 1441; **35**, 993):

$$C_6H_4(OH)_2 \longrightarrow \begin{cases} \xrightarrow{HON:C(HCl)} C_6H_3(OH)_2CH{:}NOH \\ \xrightarrow{C_6H_5N:CHCl} C_6H_3(OH)_2CH{:}NC_6H_5. \end{cases}$$

Verhalten. Die Phenolaldehyde zeigen dieselben Reactionen der Aldehydogruppe wie die Benzaldehyde. Sie werden durch Oxydationsmittel schwierig zu Phenolcarbonsäuren oxydirt (vgl. S. 185), reduciren ammoniakalische Silberlösung, nicht aber Fehling'sche Lösung. Am leichtesten werden sie durch schmelzendes Aetzkali zweckmässig unter Zusatz von PbO_2 in Phenolcarbonsäuren übergeführt. Bei der Oxydation mit verdünnter alkalischer Wasserstoffsuperoxydlösung gehen die o- und p-Phenolaldehyde unter Abspaltung der Aldehydgruppe leicht in Brenzcatechin bez. Hydrochinon über (C. 1910 I, 634). Wie die Phenole bilden sie lösliche Alkaliphenolate, aus denen durch Einwirkung von Alkyljodiden oder Dialkylsulfaten Alkylaether gebildet werden.

a. Monoxybenzaldehyde $HO.C_6H_4.CHO$, die drei der Theorie nach denkbaren sind bekannt. Am längsten kennt man den Methylaether des p-Oxybenzaldehyds, den Anisaldehyd.

Salicylaldehyd, o-*Oxybenzaldehyd*, früher auch *salicylige* oder *spiroylige Säure* genannt, Kp. 196°, $D._{15}$ 1,169, findet sich im flüchtigen Oel von Spiraeaarten, z. B. *Spiraea ulmaria*. Er entsteht durch Oxydation von Saligenin (Piria 1839) und durch Spaltung von *Helicin*, dem Oxydationsproduct des Salicins (s. d.), ferner durch Reduction von salicylsaurem Natrium mit Natriumamalgam bei Gegenwart freier Borsäure (B. **41**, 4147, 4148). Am leichtesten gewinnt man ihn neben p-Oxybenzaldehyd durch Einwirkung von Chloroform und Alkalilauge auf Phenol und trennt ihn vom p-Oxybenzaldehyd durch Destillation mit Wasserdampf, mit dem der Salicylaldehyd leicht flüchtig ist. In Wasser ist er ziemlich leicht löslich; die Lösung wird durch Eisenchlorid tief violett gefärbt (vgl. Saligenin S. 307 und Salicylsäure S. 321). In Alkalien löst er sich im Gegensatz zum p-Oxybenzaldehyd mit intensiv gelber Farbe (B. **39**, 3087). Wie alle Orthooxyaldehyde färbt er die Haut tiefgelb. Durch Reduction geht er in Saligenin, durch Oxydation in Salicylsäure über.

Salicylaldehydkalium $KO.C_6H_4CHO+H_2O$, gelbe Tafeln; Methylaether $CH_3OC_6H_4CHO$, F. 35°, Kp. 238°; das Anil des o-Methoxybenzaldehyds $C_6H_4(OCH_3)CH:NC_6H_5$, $Kp._{30}$ 236°, wird durch Erwärmen mit Jodmethyl in Salicylaldehyd und Methylanilin gespalten (B. **36**, 1537). Aethylaether, Kp. 248°. Acetverbindung $CH_3COO.C_6H_4CHO$, F. 37°, Kp. 253°. Salicylaldehydcarbonat $(CHOC_6H_4O)_2CO$, F. 89° (B. **38**, 3631). Glucoseverbindung s. *Helicin*. o-**Aldehydophenoxykohlensäureester** $CHO.C_6H_4.O.CO_2C_2H_5$, $Kp._{90}$ 197° (B. **31**, 2804). o-**Aldehydophenoxyessigsäure** $CO_2H.CH_2O[2]C_6H_4[1]CHO$, F. 132°, liefert unter Abspaltung von Wasser *Cumarilsäure* (s. d.). **Salicylaldoxim**, F. 57°; vgl. B. **22**, 3320. o-**Anisaldoxim** $CH_3O[2]C_6H_4[1]CH:N(OH)$, F. 92°, entsteht auch aus Anisol, Knallquecksilber und wasserhaltigem Aluminiumchlorid neben dem p-Anisaldoxim (B. **23**, 2741; **36**, 648). Salicylhydramid $(C_7H_6O)_3N_2$, F. 167° (C. 1899 II, 827; 1900 I, 123). Salicylhydrazon $HO.C_6H_4CH:NNH_2$, F. 96°; o-Oxybenzalazin $HOC_6H_4CH:N.N:CHC_6H_4OH$, F. 213° (B. **31**, 2806). Phenylhydrazon, F. 142°, $Kp._{28}$ 234°, zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck z. T. in Anilin und Salicylsäurenitril $C_6H_4(OH)CN$ (B. **36**, 580). Nitrosalicylaldehyde s. B. **22**, 2339.

m-**Oxybenzaldehyd**, F. 104°, Kp. 240°, entsteht durch Reduction der m-Oxybenzoësäure mit Natriumamalgam (B. **14**, 969) und aus m-Nitrobenz-

aldehyd (B. **15**, 2045). Oxim, F. 87°. Phenylhydrazon, F. 130° (B. **24**, 826). Nitro-m-methoxybenzaldehyde s. B. **18**, 2572.

p-**Oxybenzaldehyd**, F. 116°, sublimirt, entsteht aus Phenol, Chloroform und Alkalilauge neben Salicylaldehyd (s. d.), aus Phenol, Blausäure und Salzsäure (S. 312), sowie aus p-Amidobenzaldehyd (J. pr. Ch. [2] **57**, 535). Oxim, F. 65°. Phenylhydrazon, F. 178°. Halogensubstituirte p-Oxybenzaldehyde s. B. **29**, 2302, 2355. Leicht zugänglich ist der Methylaether des p-Oxybenzaldehyds, der sog.

Anisaldehyd, p-*Methoxybenzaldehyd* $CH_3O[4]C_6H_4[1]CHO$, Kp. 248°, $D_{.15}$ 1,128. Der Anisaldehyd entsteht durch Oxydation von Anethol (s. d.), das sich in verschiedenen aetherischen Oelen: *Anisöl, Fenchelöl, Estragonöl* findet, mit Salpetersäure oder Chromsäuremischung (C. 1900 I, 255).

p-Anisaldoxim, F. 61°, aus Anisol, Knallquecksilber und wasserhaltigem Aluminiumchlorid neben o-Anisaldoxim und p-Anissäurenitril. p-Aethoxybenzaldoxim $(C_2H_5O)[4]C_6H_4CH{:}NOH$, zwei Formen: F. 118° und 157°, aus Phenetol, Knallquecksilber und Aluminiumchlorid (B. **36**, 648, 650). **Anisalchlorid** $CH_3O.C_6H_4.CHCl_2$, F. 20° (B. **41**, 2331).

Homologe Monoxybenzaldehyde hat man nach der Reimer'schen sowie nach der Gattermann'schen Methode (S. 312) aus einigen Phenolen bereitet:

		F.	Kp.
o-Homosalicylaldehyd .	$CH_3[3]C_6H_3[2]OH[1]CHO$	17°	208° [1]).
α-m-Homosalicylaldehyd	$CH_3[4]C_6H_3[2]OH[1]CHO$	59°	222° [2]).
β-m-Homosalicylaldehyd	$CH_3[6]C_6H_3[2]OH[1]CHO$	31°	229° [2]).
p-Homosalicylaldehyd .	$CH_3[5]C_6H_3[2]OH[1]CHO$	56°	217°.
o-Homo-p-Oxybenzald. .	$CH_3[5]C_6H_3[4]OH[1]CHO$	115° [3]).	
p-Homo-p-Oxybenzald. .	$CH_3[2]C_6H_3[4]OH[1]CHO$	110°.	
Trimethylsalicylaldehyd	$(CH_3)_3[3,5,6]C_6H[2]OH[1]CHO$	105° [4]).	
p-Thymotinaldehyd . .	$CH[2]C_3H_7[5]C_6H_2[4]OH[1]CHO$	133° [5]).	
p-Carvacrotinaldehyd .	$CH[5]C_3H_7[2]C_6H_2[4]OH[1]CHO$	flüssig [6]).	
p-Isobutylsalicylaldehyd	$C_5H_{11}[4]C_6H_3[2]OH[1]CHO$	»	252° [7]).

Litteratur: [1]) B. **24**, 3667; [2]) C. 1906 I, 1012; [3]) B. **24**, 3667; [4]) B. **18**, 2656; **32**, 3598; [5]) B. **16**, 2097; **31**, 1767; [6]) B. **19**, 14· [7]) B. **28**, R. 468.

p-Oxymesitylenaldehyd $(CH_3)_2[3,5](OH)[4]C_6H_2CHO$, F. 114°, aus Mesitol (S. 186) durch Oxydation mit Aethylnitrit; Oxim, F. 169° (A. **311**, 363).

Die o-Oxybenzaldehyde sind leichter löslich in Wasser, schwerer löslich in Chloroform als die p-Oxybenzaldehyde. Die o-Oxybenzaldehyde sind mit Wasserdämpfen flüchtig, geben schwer lösliche Natriumdisulfitverbindungen und färben sich mit Ammoniak gelb (B. **11**, 770), die Phenylhydrazone der Homosalicylaldehyde und anderer im Kern alkylirter Salicylaldehyde sind auffallender Weise in Alkali nicht löslich (B. **35**, 4099).

p-Methoxyphenylacetaldehyd $CH_3O[4]C_6H_4CH_2CHO$, das Oxim, F. 112°, dieses Aldehyds wird durch Reduction von Anisylidennitromethan $CH_3OC_6H_4CH{:}CHNO_2$ gewonnen (C. 1902 II, 449).

p-Methoxyhydratropaaldehyd $CH_3O[4]C_6H_4CH(CH_3)CHO$, Kp. 256°, entsteht aus Anethol $CH_3OC_6H_4CH{:}CHCH_3$ durch Oxydation mit HgO und Jod unter Wanderung des aromatischen Restes (C. 1902 I, 1056) vgl. S. 247 und 259.

b. Dioxybenzaldehyde. Von den Dioxybenzaldehyden, die aus Dioxybenzolen mit Chloroform und Alkalilauge oder mit Blausäure und

Salzsäure u. s. w. (S. 312) kernsynthetisch erhalten werden können, sind einige aetherartige Abkömmlinge des Protocatechualdehydes durch ihren Wohlgeruch ausgezeichnet, vor allen das Vanillin und das Piperonal oder Heliotropin. Beide Körper werden technisch dargestellt:

$C_6H_3\begin{cases}[1]CHO\\ [3]OH\\ [4]OH\end{cases}$ Protocatechualdehyd $C_6H_3\begin{cases}[1]CHO\\ [3]OCH_3\\ [4]OH\end{cases}$ Vanillin $C_6H_3\begin{cases}[1]CHO\\ [3]O\\ [4]O\end{cases}\!>CH_2$ Piperonal.

Protocatechualdehyd, [3,4]-*Dioxybenzaldehyd,* F. 153° (B. **26**, R. 701), wurde zuerst aus Piperonal (S. 316) erhalten (Fittig und Remsen 1871); es entsteht ferner aus Vanillin, Isovanillin und Opiansäure (s. d.) durch Erhitzen mit Salzsäure, sowie durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf m- und p-Oxybenzaldehyd bei Gegenwart von Eisensalzen (C. 1904 II, 1631). Kernsynthetisch entsteht er aus Brenzcatechin mit Chloroform und Alkalilauge. Er ist leicht löslich in Wasser, seine Lösung wird durch Eisenchlorid tief grün gefärbt (S. 208) und reducirt ammoniakalische Silberlösung. Durch schmelzendes Kali wird der Protocatechualdehyd in Protocatechusäure verwandelt. Phenylhydrazon, zwei Modificationen: α- (stabil) F. 176°, β- (labil) F. 121—128°. Oxim, F. 150° (B. **29**, R. 670). Protocatechualdehydcarbonat $(CO)O_2{:}C_6H_3CHO$, F. 124°, $Kp._{13}$ 162°; vgl. S. 316.

Vanillin, m-*Methoxy*-p-*oxybenzaldehyd,* F. 83°, sublimirt leicht, ist der wirksame Bestandteil der Vanilleschoten, der Früchte von *Vanilla planifolia,* die gegen 2 pct. davon enthalten (B. **9**, 1287). Vanillin findet sich auch in der Orchidee *Nigritella suaveolens* (B. **27**, 3049). Künstlich ist es zuerst aus dem Glucosid Coniferin (s. d.) durch Oxydation mit Chromsäure erhalten worden (1874 Tiemann und Haarmann, B. **7**, 613). Als Zwischenproduct der Oxydation wurde aus Coniferin *Glucovanillin* (s. d.) gewonnen, das durch Säuren oder Emulsin in Glucose und Vanillin gespalten wird (B. **18**, 1595, 1657). Aus Protocatechualdehyd erhält man es neben viel Isovanillin (S. 316) durch Methyliren mit Dimethylsulfat (C. 1901 II, 517). Kernsynthetisch wird Vanillin aus Guajacol mit Chloroform und Kalilauge neben m-Methoxy-salicylaldehyd, o-*Vanillin,* F. 45°, Kp. 266°, sowie mit Blausäure und Salzsäure erhalten (B. **14**, 2023; C. 1910 I, 1881).

Technisch gewinnt man es in grossem Maassstabe durch Oxydation des *Isoeugenols,* das man durch Umlagerung des im Nelkenöl in reichlicher Menge zur Verfügung stehenden *Eugenols* erhält, wobei man zweckmässig das freie Hydroxyl durch vorübergehende Einführung eines Säurerestes (CH_3CO, $C_6H_5SO_2$ etc.) vor der Oxydationswirkung schützt:

$$C_6H_3\begin{cases}[1]CH_2.CH{:}CH_2\\ [3]OCH_3\\ [4]OH\end{cases} \longrightarrow C_6H_3\begin{cases}[1]CH{:}CH.CH_3\\ [3]OCH_3\\ [4]OH\end{cases} \rightarrow C_6H_3\begin{cases}[1]CHO\\ [3]OCH_3\\ [4]OH\end{cases}$$

Eugenol Isoeugenol Vanillin.

Das Vanillin zerfällt, mit Salzsäure erhitzt, in Protocatechualdehyd und CH_3Cl. Es verhält sich wie ein p-Oxybenzaldehyd (S. 314) und geht mit Kalihydrat geschmolzen in Protocatechusäure über: zwei Thatsachen, aus denen seine Constitution folgt. Durch Natriumamalgam wird das Vanillin in Vanillylalkohol (S. 248) und das dem Hydrobenzoïn (S. 248) entsprechende Hydrovanilloïn umgewandelt. **Vanillinoxim,** F. 117° (B. **24**, 3654). **Trithiovanillin** $[C_6H_3(OH)(OCH_3)CSH]_3$, F. 236° (B. **29**, 143).

Isovanillin, p-*Methoxy*-m-*oxybenzaldehyd*, F. 116°, riecht in der Wärme nach Vanille und Anisöl. Es entsteht aus *Hesperitinsäure* (s. d.) durch Oxydation, aus *Opiansäure* (s. d.) durch Erhitzen mit Salzsäure. **Methylvanillin** $(CH_3O)_2.C_6H_3.CHO$, F. 42°, Kp. 283° (B. **11**, 662).

Piperonal, *Protocatechualdehydmethylenaether*, *Heliotropin* $(CH_2)O_2:C_6H_3$ CHO, F. 37°, Kp. 263°, wurde durch Oxydation von Piperinsäure (s. d.) erhalten. Es bildet sich auch bei der Behandlung von Protocatechualdehyd mit Alkali und Methylenjodid. Technisch erhält man es aus dem Safrol (s. d.) auf analoge Weise, wie das Vanillin aus Eugenol (S. 315). Es riecht sehr angenehm nach Heliotrop. Durch Oxydation geht es in Piperonylsäure (S. 328), durch Reduction in Piperonylalkohol (S. 312) über. Beim Erhitzen mit verd. Mineralsäuren unter Druck auf ca. 190° zerfällt es in Protocatechualdehyd und Formaldehyd bez. Methylalkohol (C. 1905 II, 1060). Oxim, F. 110°. Phenylhydrazon, F. 100°. Mit PCl_5 entsteht in der Kälte **Piperonalchlorid** $(CH_2)O_2:C_6H_3CHCl_2$, F. 59°, in der Hitze **Dichlorpiperonalchlorid** $(CCl_2)O_2:C_6H_3CHCl_2$, F. 15°, Kp.$_9$ 153°. Letzteres wandelt sich mit kaltem Wasser in das **Carbonat** des **Protocatechualdehydchlorids** $(CO)O_2:C_6H_3CHCl_2$, F. 97°, Kp.$_{15}$ 178°, um, das auch direct aus Piperonal mit Thionylchlorid bei 220°, oder durch Erhitzen mit Chlorschwefel erhalten wird, und durch Einwirkung wasserfreier Oxalsäure, Ameisensäure etc. in Protocatechualdehydcarbonat (S. 315), durch heisses Wasser in Protocatechualdehyd, durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig endlich in Homobrenzcatechincarbonat $(CO)O_2:C_6H_3CH_3$, übergeht (B. **42**, 417). **Brompiperonal** $(CH_2)O_2:C_6H_2Br.CHO$ (B. **24**, 2592). o-**Nitropiperonal** giebt Bidioxymethylenindigo (B. **24**, 617). **Homopiperonal** $(CH_2)O_2:C_6H_3CH_2CHO$, F. 69°, Kp.$_{10}$ 144°, entsteht durch Oxydation von Safrol (s. d.) mit Ozon (B. **41**, 2751); sein Oxim, F. 120°, entsteht aus Piperonylidennitromethan durch Reduction mit Al-amalgam (C. 1902 II, 449).

Ueber **Nitroprotocatechualdehyd, Nitrovanillin, Aminovanillin** und Abkömmlinge s. C. 1902 II, 31; B. **36**, 2930.

Wie der Protocatechualdehyd aus Brenzcatechin, so ist aus Resorcin mit Chloroform und Alkalilauge oder besser mit Blausäure und Salzsäure (B. **32**, 279): β-**Resorcylaldehyd** $(HO)_2[2,4]C_6H_3[1]CHO$, F. 135° (s. Umbelliferon), aus Orcin: **Orcylaldehyd** $(HO)_2[2,4]C_6H_2[5,1](CH_3)CHO$, F. 180°, aus Hydrochinon mit Chloroform und Alkali: **Gentisinaldehyd** $(HO)_2[2,5]C_6H_3$ [1]CHO, F. 99°, dargestellt worden. Zugleich entstehen in verdünnten Lösungen bei Anwendung von viel Chloroform und Kali auch Dioxydialdehyde. Aus den Monomethylaethern von Resorcin und Hydrochinon entstehen, wie aus dem Guajacol, mit Chloroform und Alkalilauge stets je zwei Aldehyde: ein im Verhalten dem Salicylaldehyd gleichender, der die Aldehydogruppe in o-Stellung zum Phenolhydroxyl enthält, und einer mit der Aldehydgruppe in p-Stellung zu dem freien Phenolhydroxyl (B. **14**, 2024). Der Gentisinaldehyd entsteht auch durch Oxydation von Salicylaldehyd mit Kaliumpersulfat in alkalischer Lösung (C. 1907 II, 901). — Das Anil des Resorcylaldehyds $C_6H_3[2,4](OH)_2CH:NC_6H_5$, F. 126°, erhält man auch aus Resorcin mit Formanilid und $POCl_3$, das Oxim $C_6H_3(OH)_2$ CH:NOH mit Knallquecksilber und HCl (S. 312).

c. Tri- und Tetraoxybenzaldehyde. Aus Pyrogallol, Phloroglucin und Oxyhydrochinon wurden mit Blausäure und Salzsäure die entsprechenden Aldehyde gewonnen: **Pyrogallolaldehyd,** *Gallusaldehyd* $(HO)_3[2,3,4]C_6H_2CHO$, F. 161°. **Phloroglucinaldehyd** $(HO)_3[2,4,6]C_6H_2.CHO$, schmilzt unter Zersetzung. **Oxyhydrochinonaldehyd** $(HO)_3[2,4,5]C_6H_2.CHO$, F. 223° (B. **32**, 278); die Oxime und Anile dieser Aldehyde wurden z. T. auch nach Me-

thode 3a und b (S. 312) synthetisch gewonnen. Durch Oxydation aromatischer, aus Pflanzenstoffen erhaltener Verbindungen mit ungesättigten aliphatischen Seitenketten wurden Alkyl- und Methylaether von Tri- und Tetraoxybenzaldehyden gewonnen (B. **16**, 2112; **17**, 1086; **24**, 3818; **41**, 1918). Aus Glycosyringaaldehyd, einem Oxydationsproduct des *Syringins* (s. d.), entsteht durch Emulsin: 4-**Oxy**-3,5-**dimethoxybenzaldehyd**, *Syringaaldehyd* (B. **22**, R. 107). 2,4,5-**Trimethoxybenzaldehyd**, *Asarylaldehyd*, F. 114°, wird durch Oxydation von *Asaron* (Propenyltrimethoxybenzol) sowie aus Oxyhydrochinontrimethylaether mit Blausäure, HCl und $AlCl_3$ erhalten (B. **32**, 289; B. **39**, 1211).

3. Phenolmonoketone.

Man hat Phenolketone erhalten: 1. aus Amidoketonen (B. **18**, 2691); 2. aus aromatischen β-Ketoncarbonsäuren (B. **25**, 1308); 3. durch Spaltung C-alkylirter Benzotetronsäuren mit conc. Alkalien (A. **379**, 333); 4. aus den Dibromiden der Propenylphenole und deren Aether: a) durch Ueberführung in die Bromhydrine und Aethylenoxyde, und Umlagerung der letzteren mit Säuren, oder durch Erhitzen für sich (B. **38**, 3464):

$$\begin{matrix} CHBr.CHBrCH_3 \\ \dot{C}_6H_4OCH_3 \end{matrix} \xrightarrow{H_2O} \begin{matrix} CH(OH).CHBrCH_3 \\ \dot{C}_6H_4OCH_3 \end{matrix} \xrightarrow{KOH} \begin{matrix} \overline{CH.O.CH}.CH_3 \\ \dot{C}_6H_4OCH_3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2.CO.CH_3 \\ \dot{C}_6H_4OCH_3 \end{matrix};$$

b) durch Umwandlung in die Aethylbromhydrine und α-Aethoxypropenylphenole mittels Natriumaethylat und Verseifung der letzteren:

$$\begin{matrix} CHBr.CHBrCH_3 \\ \dot{C}_6H_4OCH_3 \end{matrix} \xrightarrow{C_2H_5ONa} \begin{matrix} CH(OC_2H_5).CHBr.CH_3 \\ \dot{C}_6H_4OCH_3 \end{matrix} \xrightarrow{C_2H_5ONa}$$

$$\begin{matrix} C(OC_2H_5){:}CHCH_3 \\ \dot{C}_6H_4OCH_3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CO.CH_2.CH_3 \\ \dot{C}_6H_4OCH_3 \end{matrix}.$$

Hierzu kommen die kernsynthetischen Methoden, die in der Einführung von Säureradicalen in Phenole und Phenolalkylaether bestehen; 5. Condensation von Phenolen mit Eisessig und anderen Fettsäuren durch Chlorzink oder Zinntetrachlorid (B. **14**, 1566; **23**, R. 43; **24**, R. 770) oder besser durch Phosphoroxychlorid (B. **27**, 1983); 6. aus Phenolen mit Säurechloriden zweckmässig unter Zusatz von Chlorzink (B. **22**, R. 746; C. 1904 I, 1597); 7. aus Phenolalkylaethern oder Phenolen und Säurechloriden bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (B. **36**, 3890; C. 1898 I, 1223); durch überschüssiges $AlCl_3$ werden die erhaltenen Phenolaether zu den Oxyketonen verseift. Ausgehend von den Thiophenolaethern werden nach dieser Methode Thiophenolmonoketone erhalten (C. 1908 II, 1659).

o-**Oxyacetophenon**, Kp. 213°, nach Bildungsweise 2 und 3, findet sich auch im Oel aus Holz und Rinde von *Chione glabra* (C. 1899 I, 525). p-**Oxyacetophenon**, F. 107°, nach Bildungsweise 1. p-**Acetylanisol**, p-*Methoxyacetophenon*, F. 38°, Kp. 258°, nach Bildungsweise 7. **Propionylphenol** $HOC_6H_4COC_2H_5$, F. 148°, nach Bildungsweise 6.

Acetobrenzcatechin $(HO)_2[3,4]C_6H_3[1]COCH_3$, F. 116° (B. **27**, 1989). **Acetvanillon**, *Apocynin* $HO[4](CH_3O)[3]C_6H_3[1]COCH_3$, F. 115°, bildet den wichtigsten Bestandteil der Wurzel des kanadischen Hanfes von *Apocynum cannabinum*; es entsteht bei der Oxydation von Aceteugenol und synthetisch aus Guajacol nach Methode 7, oder durch Condensation von Benzoylvanillin mit CH_3MgJ, Oxydation und Abspaltung der Benzoylgruppe (B. **24**, 2855, 2869; C. 1908 II, 1173). **Acetoveratron** $(CH_3O)_2C_6H_3COCH_3$, F. 48° (B. **27**, 1989). **Acetopiperon** $(CH_2O_2)[3,4]C_6H_3[1]COCH_3$, F. 87°, aus Protocotoïn durch Oxydation mit MnO_4K (B. **24**, 2989; **25**, 1127; **26**, 2348).

Resacetophenon $(HO)_2[2,4]C_6H_3[1]COCH_3$, F. 142°, entsteht nach Methode 5 und aus β-Methylumbelliferon durch Schmelzen mit Kali (B. **16**, 2123). Derivate s. B. **41**, 1619. Sein p-Methylaether, das **Paeonol** $CH_3O[4](HO)[2]C_6H_3COCH_3$, F. 45°, findet sich in der Wurzelrinde von *Paeonia Moutan*, einer Ranunculacee in Japan (B. **25**, 1292). Durch Acetyliren von Resorcindiaethylaether mittelst Aluminiumchlorid entsteht neben dem 1,2,4-Resacetophenondiaethylaether, F. 69°, ein mit dem obigen isomeres Resacetophenon, F. 178° (B. **29**, R. 386). Ueber halogensubstituirte Resacetophenone s. B. **29**, R. 674.

Orcacetophenondimethylaether $CH_3[1]C_6H_2[3,5](OCH_3)_2[4]COCH_3$, F. 89°, und **Isorcacetophenondimethylaether** $CH_3[1]C_6H_2[3,5](OCH_3)_2[2]COCH_3$, F. 48°, aus Orcindimethylaether nach Bildungsweise 7 (B. **41**, 793).

Chinacetophenon $(HO)_2[2,5]C_6H_3[1]COCH_3$, F. 202°, nach Bildungsweise 5, entsteht auch aus Chinon und Acetaldehyd im Sonnenlicht (S. 222). **Valerohydrochinon** $(HO)_2[2,5]C_6H_3COC_4H_9$, F. 115°. Sein Chinhydron (S. 223) entsteht durch Einwirkung von Sonnenlicht auf Chinon und Valeraldehyd (B. **24**, 1344).

Gallacetophenon $(HO)_3[2,3,4]C_6H_2[1]COCH_3$, F. 168°, nach Bildungsweise 5 (B. **27**, 2737; B. **42**, 1016).

Anisaceton, p-*Methoxyphenylaceton* $CH_3O[4]C_6H_4CH_2COCH_3$, Kp. 261 bis 265°, findet sich im *Anisöl* (?) (C. 1902 II, 1256).

o-**Acetylthiophenol** $HS[2]C_6H_4[1]COCH_3$, Kp. ca. 124—126°, aus o-Amidoacetophenon über die Diazoverbindung; liefert bei der Oxydation in alkalischer Lösung neben der entsprechenden Dithioverbindung *Thioindigo* (s. d.) D. R.-P. 198509.

4. Phenolmonocarbonsäuren.

Die aromatischen Oxysäuren, welche das Hydroxyl am Benzolkern gebunden enthalten, vereinigen in sich die Eigenschaften einer Carbonsäure mit denen eines Phenols, es sind Phenolcarbonsäuren. Ist dagegen das Hydroxyl in der aliphatischen Seitenkette enthalten, so zeigen diese aromatischen Alkoholsäuren (S. 337) eine grosse Aehnlichkeit im Verhalten mit den Oxyfettsäuren.

Bildungsweisen der Phenolmonocarbonsäuren.

A. Aus substituirten Carbonsäuren: 1. Durch Umwandlung der Amidosäuren in die Diazoverbindungen mittelst salpetriger Säure und Kochen der letzteren mit Wasser. 2. Durch Schmelzen der Sulfobenzoësäuren und Halogenbenzoësäuren mit Alkalien.

3. Durch Oxydation der Benzoësäuren in Form ihrer Ammoniumsalze mit Wasserstoffsuperoxyd, wobei nebeneinander o-, m- und p-Oxybenzoësäuren gebildet werden (C. 1907 II, 2046).

B. Aus Verbindungen, die das Phenolhydroxyl bereits enthalten: 4. Durch Verschmelzen der homologen Phenole mit Alkalien, wobei die Methylgruppe am Kern zur Carboxylgruppe oxydirt wird. 5. Durch Oxydation der Schwefelsäure- oder Phosphorsäureester homologer Phenole und Verseifen der entstandenen Ester der Phenolcarbonsäuren. 6. Durch Verschmelzen der schwierig oxydirbaren Phenolaldehyde mit Alkalien. 7. Durch Umwandlung der Phenolaldoxime in Oxysäurenitrile und Verseifung.

C. Kernsynthetisch: 8. Durch Einwirkung von CO_2 auf die trockenen Alkaliphenolate bei hoher Temperatur, wobei die Kohlensäure gewöhnlich in Orthostellung zur Hydroxylgruppe tritt. (Eingehender wird die Reaction bei der Salicylsäure abgehandelt.)

9. Durch Kochen der Phenole mit Tetrachlorkohlenstoff und alkoholischer Kalilauge (B. **10**, 2185):

$$C_6H_5OH + CCl_4 + 5KOH = C_6H_4(OH)CO_2K + 4KCl + 3H_2O.$$

Hauptsächlich tritt das Carboxyl in p-Stellung zum Phenolhydroxyl, untergeordnet entstehen auch o-Oxysäuren. Diese Reaction entspricht der Bildung der Oxyaldehyde aus Phenolen, Chloroform und Alkalilauge.

Aehnlich wie dort entstehen durch Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf p-alkylirte Phenole bei Gegenwart von $AlCl_3$ Abkömmlinge des Ketodihydrobenzols (s. d.): $\overset{CH_3}{\underset{CCl_3}{}}\!\!>\!\overset{H\quad H}{\underset{H\quad H}{\overline{\qquad}}}\!:\!O$, aus denen durch Reduction die Phenole regenerirt werden (B. **41**, 897).

10. Alkyloxysäureamide, Alkyloxysäureanilide und Alkyloxysäurethioanilide entstehen bei der Einwirkung von Harnstoffchlorid, Phenylisocyanat und Phenylsenföl auf Phenolaether (oder Thiophenolaether) und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung (vgl. S. 265) (A. **244**, 61; B. **27**, 1733).

Verhalten: Die Phenolmonocarbonsäuren sind einbasische Säuren. Durch Alkalicarbonate wird nur der Carboxylwasserstoff durch Metall ersetzt. Aetzalkalien bilden Phenolatsalze, sog. basische Salze, wie $NaO.C_6H_4CO_2Na$, aus denen durch CO_2 wieder die neutralen Salze gebildet werden. Aehnlich verhalten sich auch die Aetherester, indem durch Alkalien nur das Esteralkyl herausgenommen wird unter Bildung eines alkylaethersauren Salzes:

$$C_6H_4\!<\!{}^{CO_2CH_3}_{OCH_3} + KOH = C_6H_4\!<\!{}^{CO_2K}_{OCH_3} + CH_3OH.$$

Die o-Monoxycarbonsäuren unterscheiden sich von den m- und p-Verbindungen dadurch, dass sie mit Wasserdämpfen flüchtig sind, durch Eisenchlorid violett-blau gefärbt werden und sich in Chloroform lösen. Die m-Oxysäuren geben beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure rotbraune Färbungen, unter Bildung von Oxyanthrachinonen (B. **18**, 2142) und sind meist beständiger als die o- und p-Säuren, von denen die letzteren schon beim Erhitzen mit conc. Salzsäure in CO_2 und Phenole zerfallen. Mit Kalk erhitzt zerfallen alle Oxybenzoësäuren in CO_2 und Phenole.

A. Monoxymonocarbonsäuren. Von diesen ist weitaus die wichtigste die o-Oxybenzoësäure oder Salicylsäure, die sowohl in der Therapie als in der Farbentechnik eine ausgedehnte Verwendung findet.

Monoxybenzoësäuren. Die drei theoretisch möglichen Isomeren sind bekannt.

Salicylsäure, o-Oxybenzoësäure $HO[2]C_6H_4[1]CO_2H$, F. 155°, findet sich in freiem Zustand in den Blüten von *Spiraea ulmaria*, als Methylester im Wintergrünöl, dem aetherischen Oel von *Gaultheria procumbens*, einer Ericacee, und in vielen anderen aetherischen Oelen. Sie entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen 1. aus Anthranilsäure, 2. aus o-Sulfo-, o-Chlor- und o-Brombenzoësäure, 3. aus o-Kresol, 4. aus Saligenin und Salicylaldehyd, 5. aus Phenolaten mit CO_2 oder 6. mit CCl_4.

Sie bildet sich ferner beim Schmelzen von *Cumarin* (s. d.) und *Indigo* (s. d.) mit Kali und bei der Destillation von benzoësaurem Kupfer.

Technische Darstellung. Zur technischen Darstellung dienen zwei Verfahren, CO_2 mit Phenolnatrium in Reaction zu bringen: a) Man erhitzt trockenes Phenolnatrium auf 180—200° in einem Strom von Kohlendioxyd, wobei die Hälfte des Phenols überdestillirt unter Bildung von Dinatriumsalicylat (H. Kolbe):

$$2C_6H_5ONa + CO_2 = C_6H_4\langle{}^{CO_2Na}_{ONa} + C_6H_5OH.$$

Merkwürdig ist das Verhalten von Kaliumphenolat bei dieser Reaction. Bei 150° entsteht ebenfalls Dikaliumsalicylat, aber mit einer Beimengung von Dikalium-p-oxybenzoat, die mit steigender Temperatur wächst, bei 220° bildet sich ausschliesslich Dikalium-p-oxybenzoat.

Die primären Alkalisalze der Salicylsäuren zeigen beim Erhitzen folgendes Verhalten: das Mononatriumsalicylat giebt bei 220° Dinatriumsalicylat, Phenol und CO_2:

$$2C_6H_4{}^{CO_2Na}_{OH} = C_6H_4\langle{}^{CO_2Na}_{ONa} + C_6H_5OH + CO_2.$$

Das Monokaliumsalicylat giebt bei 220°: Dikalium-p-oxybenzoat, Phenol und CO_2; Mononatrium-p-oxybenzoat bei 280°: Dinatriumsalicylat, Phenol und CO_2 (J. pr. Ch. [2] **16**, 425).

b) Man wandelt Natriumphenolat in Autoklaven durch Einpressen von CO_2 in phenolkohlensaures Natrium $C_6H_5O.CO_2Na$ um, das sich unter Druck bei 120—130° unter primärer Dissociation in CO_2 und Natriumphenolat in Phenolnatrium-o-carbonsäure $NaO[2]C_6H_4[1]CO_2H$ umwandelt (R. Schmitt, D. R.-P. 29939). Man kann diesen in zwei Phasen verlaufenden Process in eine zusammenfassen, indem man CO_2 unter Druck auf Phenolnatrium bei 120—140° einwirken lässt (D. R.-P. 38742). Die zweite Methode erreicht eine völlige Umwandlung des angewandten Phenols. Dieser Unterschied beruht anscheinend darauf, dass bei der beim Kolbe'schen Verfahren erforderlichen hohen Temperatur die zunächst gebildete Phenolnatrium-o-carbonsäure mit Phenolnatrium unter Bildung von Dinatriumsalicylat und freiem Phenol reagirt (B. **38**, 1375; **39**, 14; A. **351**, 313).

Geschichte. Die Salicylsäure wurde 1838 von Piria durch Oxydation ihres Aldehydes mit schmelzendem Aetzkali zuerst erhalten (A. **30**, 165). Cahours bewies 1843, dass das Wintergrünöl hauptsächlich aus Salicylsäuremethylester besteht (A. **53**, 332). 1853 zeigte Gerland, dass sich die Anthranilsäure, wie A. W. Hofmann vermutet hatte, mit salpetriger Säure in Salicylsäure umwandeln lässt (A. **86**, 147). Synthetisch lehrten sie 1860 H. Kolbe und Lautemann aus Phenol, Natrium und Kohlensäure bereiten (A. **115**, 201). 1874 fand Kolbe, dass sie sich leicht beim Leiten von CO_2 über trockenes Natriumphenolat in der Hitze bildet und hatte damit die Bedingungen ermittelt, die eine technische Darstellung der Salicylsäure im Grossen ermöglichten.

Eigenschaften und Verhalten. Die Salicylsäure krystallisirt aus Alkohol in farblosen Prismen, aus heissem Wasser in langen Nadeln. Sie schmeckt säuerlich süss. Sie löst sich in 400 T. Wasser bei 15°, in 12 T. Wasser bei 100°. In Chloroform ist sie leicht löslich. Beim Erhitzen für sich geht sie in *Salol* oder Salicylsäurephenylester und *Xanthon* (s. d.) über (A. **269**, 323). Durch Reduction mit Natrium in amylalkoholischer Lösung geht sie unter Zwischenbildung von

Cyclohexanoncarbonsäure durch Ringspaltung in normale Pimelinsäure (S. 49) über (B. **27**, 331). Ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt (C. 1908 II, 1511). Sie ist ein starkes Antisepticum, hemmt die Fäulniss und Gährung (Kolbe, J. pr. Ch. [2] **10**, 9) und findet in freier Form, wie auch in Form einiger Salze und Ester therapeutische Verwendung (Gelenkrheumatismus).

Salicylate. **Natriumsalicylat** $HO.C_6H_4CO_2Na$, krystallinisches, unangenehm süss schmeckendes Pulver. Basisches Kalksalz $(OC_6H_4CO_2)Ca + H_2O$, sehr schwer löslich, fällt beim Kochen der Salicylsäure mit Kalkwasser und dient zur Trennung von m- und p-Oxybenzoësäure.

Ester, Aether und Aetherester. **Methylester** $HO.C_6H_4CO_2CH_3$, Kp. 224°, $D._0$ 1,197, Hauptbestandteil des Wintergrünöls von *Gaultheria procumbens*, findet sich auch teils frei, teils in Form von Glycosiden in verschiedenen anderen Pflanzen (B. **29**, R. 511; C. 1899 II, 881). **Dimethylaetherester** $CH_3O.C_6H_4CO_2CH_3$, Kp. 245°, aus dem Methylester mit CH_3J und alkoholischer Kalilauge oder aus Natriumsalicylat und Dimethylsulfat (B. **40**, 2718). **Methylsalicylsäure** $CH_3O.C_6H_4CO_2H$, F. 98°, entsteht aus dem Dimethylaetherester durch Kochen mit Kalilauge, zerfällt bei 200° in CO_2 und Anisol (S. 188); Chlorid $CH_3O[2]C_6H_4COCl$, $Kp._{17}$ 145°, aus der Säure mit Thionylchlorid (C. 1902 II, 216).

Salicylsäurephenylester, *Salol* $HO.C_6H_4CO_2C_6H_5$, F. 43°, $Kp._{12}$ 172°, aus Salicylsäure beim Erhitzen für sich auf 200—220° unter H_2O- und CO_2-Abspaltung, aus Salicylsäure, Phenol und $POCl_3$, aus Polysalicylid durch Erhitzen mit Phenol, oder aus den Natriumsalzen von Salicylsäure und Phenol mit Phosgen. Es wird als Antisepticum verwendet. Beim Erhitzen geht es in *Xanthon* (s. d.) oder Diphenylenketonoxyd über. **Natriumsalol** $NaO.C_6H_4CO_2C_6H_5$, lagert sich beim Erhitzen auf 280—300° in das Natriumsalz der **Phenylsalicylsäure** $C_6H_5.O.C_6H_4CO_2H$, F. 113°, um, die durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird; letztere erhält man auch durch Erhitzen von o-Chlorbenzoësäure mit Alkaliphenolaten bei Gegenwart von Kupfer (B. **38**, 2111). **Phenylsalicylsäurephenylester** $C_6H_5O[2]C_6H_4[1]CO_2C_6H_5$, F. 100°, entsteht auch durch Erhitzen von Phenylcarbonat $(C_6H_5O)_2CO$ mit Natriumcarbonat neben CO_2 und Phenol (C. 1903 I, 1362).

Acetylsalicylsäure $CH_3CO.O.C_6H_4CO_2H$, F. 135° (unscharf), findet unter dem Namen *Aspirin* als Antineuralgicum weitgehende Verwendung. Anhydrid, F. 85°, entsteht aus der Säure mit $SOCl_2$ oder $COCl_2$ in Pyridinlösung (C. 1908 II, 996).

Carbmethoxysalicylsäure $CH_3OCO.O[2]C_6H_4[1]COOH$, F. 135° u. Z., aus Salicylsäure, Chlorkohlensäureester und Dimethylanilin (B. **42**, 218).

Salicylessigsäure $C_6H_4(OCH_2COOH)COOH$, F. 190°, wird durch Oxydation von Aldehydophenoxyessigsäure (S. 313), sowie aus den Na-salzen verschiedener Säureabkömmlinge der Salicylsäure mit Chloressigester und darauffolgendem Verseifen gewonnen; die Ester der Säuren werden durch Natrium zu Ketocumarancarbonsäureestern (s. d.) condensirt (B. **33**, 1398; C. 1900 II, 461).

Salicylsäurechlorid $HO.C_6H_4COCl$ ist nicht bekannt. PCl_5 wirkt zwar lebhaft auf Salicylsäure ein, allein das dabei entstehende Phosphoroxychlorid setzt sich unter Salzsäureentwickelung mit dem Phenolhydroxyl um:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]COOH\\ [2]OH\end{cases} \xrightarrow{PCl_5} C_6H_4\begin{cases}[1]COCl\\ [2]OH\end{cases} \xrightarrow{POCl_3} C_6H_4\begin{cases}[1]COCl\\ [2]OPOCl_2,\end{cases}$$

es entsteht: **o-Chlorcarbonylphenyl-orthophosphorsäuredichlorid**, $Kp._{11}$ 168°. Bei der weiteren Einwirkung von PCl_5 tauscht dieser Körper ein Sauer-

stoffatom gegen zwei Chloratome aus und man erhält **o-Trichlormethyl-phenyl-orthophosphorsäuredichlorid** $(Cl_2PO)O[2]C_6H_4[1]CCl_3$, $Kp._{11}$ 178°, das mit PCl_5 auf 180° im geschlossenen Rohr erhitzt **o-Chlorbenzotrichlorid** $Cl[2]C_6H_4[1]CCl_3$, F. 30°, $Kp._{11}$ 130°, giebt (A. **239**, 314). Aehnlich verhalten sich m- und p-Oxybenzoësäure, sowie m- und p-Kresotinsäure.

Ist dagegen das Wasserstoffatom des Phenolhydroxyls durch Methyl, Acetyl oder Carbmethoxyl ersetzt, so entstehen mit PCl_5 die Chloride: **Methylsalicylsäurechlorid** (S. 321), **Acetylsalicylsäurechlorid** $CH_3CO_2[2]C_6H_4[1]COCl$, F. 43°, $Kp._{12}$ 135°, **Carbmethoxysalicylsäurechlorid** $CH_3OCOO[2]C_6H_4[1]COCl$, $Kp._{0,1}$ 107—110°.

Führt man in die Salicylsäure Halogenatome, Nitrogruppen oder Methylgruppen ein, die sich in o-Stellung zum Phenolhydroxyl begeben, so wird durch die neben dem Phenolhydroxyl stehenden Substituenten das Phenolhydroxyl vor dem Angriff des Phosphoroxychlorids geschützt und es bilden sich mit Phosphorpentachlorid die Oxysäurechloride selbst: **o-Kresotinsäurechlorid** $HO[2]C_6H_3[3]CH_3[1]COCl$, F. 28°, **3-Chlor-** und **3-Nitrosalicylsäurechlorid**, F. 63° und 61°, **3,5-Dichlor-**, **3,5-Dibrom-** und **3,5-Dijodsalicylsäurechlorid**, F. 79°, 86° und 98°, und **3,5-Dinitrosalicylsäurechlorid**, F. 70° (A. **346**, 300). Der Einfluss von Substituenten neben der Phenolhydroxylgruppe macht sich in ähnlicher Weise geltend, wie bei der Esterificirung der 2,6-substituirten Benzoësäuren unter Anwendung von Alkohol und Salzsäure (vgl. S. 271) (R. Anschütz).

Salicylophosphorigsäuremonochlorid $C_6H_4\begin{cases}[1]COO\\ [2]O\text{——}\end{cases}\!\!>PCl$, F. 30°, $Kp._{11}$ 167°, entsteht in glatter Umsetzung bei der Einwirkung von PCl_3 auf Salicylsäure bei 70° (A. **239**, 301); ebenso reagiren auch alle substituirten Salicylsäuren (B. **30**, 221; A. **346**, 286).

Salicylosalicylsäure $HO[2]C_6H_4[1]COO[2]C_6H_4[1]COOH$, F. 148°, entsteht durch vorsichtige Einwirkung von $SOCl_2$, PCl_3, $COCl_2$ etc. auf Salicylsäure oder deren Salze. Es findet unter dem Namen *Diplosal* medizinische Verwendung (C. 1909 II, 1285).

Salicylide: Ein intramoleculares Anhydrid der Salicylsäure, der Formel $C_6H_4\langle{}^{CO}_{\dot{O}}$, kennt man nicht, dagegen sind verschiedene Polymere dieses hypothetischen einfachsten Salicylids dargestellt worden:

Disalicylid $C_6H_4\langle{}^{CO.O}_{O.CO}\rangle C_6H_4$, Nadeln, F. 201°, entsteht beim Einleiten von Phosgen in Pyridinlösung von Salicylsäure (B. **34**, 2951).

Tetrasalicylid $\begin{matrix}O.C_6H_4CO.O.C_6H_4.CO\\ \dot{C}O.C_6H_4O.CO.C_6H_4\dot{O}\end{matrix}$, F. 260°, und **Polysalicylid** $(C_7H_4O_2)x$, F. 322—325°, bilden sich bei der Einwirkung von $POCl_3$ auf Salicylsäure in Xylollösung; die beiden Verbindungen werden durch kochendes Chloroform getrennt, mit dem das Tetrasalicylid eine in prachtvollen, quadratischen Octaëdern krystallisirende Verbindung: **Salicylid-Chloroform** $(C_7H_4O_2)_4.2CHCl_3$ bildet, die 33 pct. Chloroform in loser Bindung als Krystall-Chloroform enthält und zur Darstellung von reinem *Chloroform* (s. Bd. I) technisch verwendet wird (Anschütz, A. **273**, 94). Aehnlich verhalten sich Kresotinsäuren und o-halogensubstituirte Salicylsäuren (B. **35**, 3644). Ueber neuere Moleculargewichtsbestimmungen des Tetrasalicylids vgl. A. **367**, 164.

Salicylsäureamid $HO.C_6H_4CONH_2$, F. 138° (B. **24**, 138); lässt man Phosgen auf eine Pyridinlösung von Salicylamid einwirken, so entsteht Salicylsäurenitril (s. u.) neben **Carbonylsalicylamid** $C_6H_4\langle{}^{CO.NH}_{O-\dot{C}O}$, F. 227°,

welches besser aus Chlorkohlensäureester mit Salicylamid in Pyridin gewonnen wird (B. **35**, 3647). Die O-Acylsalicylsäureamide sind unbeständig und gehen leicht beim Schmelzen oder beim Erhitzen mit Pyridin in die isomeren N-Acylverbindungen über: $AcOC_6H_4CONH_2 \rightarrow HOC_6H_4CONHAc$. Unter bestimmten Bedingungen ist diese Wanderung des Acylrestes umkehrbar (B. **40**, 3506). Durch Brom und Alkali wird Salicylamid in Carbonylamidophenol (S. 198) umgelagert, das weiterhin zu *Dibromcarbonylamidophenol* bromirt wird (C. 1900 I, 255). **Salicylsäureanilid** $C_6H_4(OH)CONHC_6H_5$, giebt beim trockenen Erhitzen *Acridon* $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$, indem es sich vorher wahrscheinlich in Phenylanthranilsäure (S. 298) umlagert (B. **29**, 1189). **Salicylsäurenitril** $HO.C_6H_4CN$, F. 98°, aus Salicylaldoxim mit Essigsäureanhydrid (B. **26**, 2621; **27**, R. 134; **31**, 3087). **Salicylsäurehydrazid** $HO.C_6H_4CONH.NH_2$, F. 147°, giebt mit NO_2H **Salicylsäureazid** $HO.C_6H_4CON_3$, F. 27°, scharf riechende Krystalle. **Salicylursäure** $HO.C_6H_4CO.NHCH_2COOH$, F. 170°, tritt nach dem Genuss von Salicylsäure im Harn auf (A. **97**, 250); synthetisch entsteht sie aus Salicylsäureazid oder Carbmethoxysalicylsäurechlorid (S. 322) und Glycocoll (B. **42**, 219).

Die Thiosalicylsäure und ihre Abkömmlinge haben in neuerer Zeit hervorragende technische Bedeutung erlangt, wegen ihrer leichten Ueberführbarkeit in indigoïde Schwefelfarbstoffe, s. Thioindigo und A. **351**, 390.

Thiosalicylsäure $HS[2]C_6H_4[1]COOH$, F. 164° (unscharf), entsteht 1. aus diazotirter Anthranilsäure durch Umsetzung mit Kaliumxanthogenat (S. 131 u. 205), Kaliumrhodanat oder Alkalipolysulfiden (D. R.-P. 205450) und Reduction der entstehenden Verbindungen: $CO_2HC_6H_4S.C.SOC_2H_5$, $CO_2HC_6H_4SCN$, $(CO_2HC_6H_4)_2S_2$ (s. u.); 2. aus o-Chlorbenzoësäure durch Erhitzen mit Alkalisulfhydraten oder Alkalisulfiden unter Zusatz von Kupferpulver (D. R.-P. 189200); 3. durch Reduction aus dem *labilen* o-Sulfobenzoësäuredichlorid (S. 304). Durch Oxydation geht sie leicht in **Dithiosalicylsäure** $S_2(C_6H_4COOH)_2$, F. 289°, über (B. **31**, 1665).

Methylthiosalicylsäure $CH_3SC_6H_4COOH$, F. 169°, entsteht durch Einwirkung von Dimethylsulfat oder Jodmethyl auf die alkalische Lösung von Thiosalicylsäure, Dithiosalicylsäure, o-Rhodanbenzoësäure u. a. Sie geht beim Schmelzen mit Alkalien, zweckmässig unter Zusatz eines Condensationsmittels wie Dinatriumcyanamid, Bleinatrium etc. in *Thioindoxyl* (s. d.) über (D. R.-P. 200200).

Acetylenbisthiosalicylsäure $CO_2HC_6H_4S.CH{:}CH.SC_6H_4COOH$, entsteht durch Einwirkung von Acetylendichlorid auf die Alkalisalze der Thiosalicylsäure. Mit sauren Condensationsmitteln liefert sie *Thioindigo* (s. d.) (D. R.-P. 205324).

Phenylthioglycol-o-carbonsäure $HOCO[1]C_6H_4[2]S.CH_2COOH$, F. 213°, erhält man 1. aus Thiosalicylsäure und Monochloressigsäure; 2. durch Einwirkung von Thioglycolsäure auf o-Diazobenzoësäure (vgl. S. 131). Ihr Nitril, F. 140°, entsteht aus o-Amidothiophenol durch Umsetzung mit Monochloressigsäure und Ersatz der Amidogruppe durch die Cyangruppe mittelst der Diazoverbindung (A. **351**, 412). Beim Erwärmen mit Alkali geht die Phenylthioglycol-o-carbonsäure und ihr Nitril in die *Thioindoxylcarbonsäure* über, die sich durch Abspaltung von CO_2 und Oxydation leicht in *Thioindigo* überführen lässt:

$$C_6H_4\begin{cases}COOH\\S.CH_2COOH\end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}C(OH)\\S\text{---}\end{cases}\!\!\!\!\!\!>C.COOH \xrightarrow[-CO_2]{O} C_6H_4\begin{cases}CO\\S\end{cases}\!\!>C{:}C<\!\begin{cases}CO\\S\end{cases}C_6H_4.$$

Phenylthiosalicylsäure $C_6H_5SC_6H_4COOH$, F. 167°, aus o-Chlorbenzoësäure, Thiophenolnatrium und Kupfer; liefert beim Erwärmen mit conc. SO_4H_2 oder Essigsäureanhydrid Thioxanthon (s. d.) (A. **263**, 2; B. **37**, 4526; C. 1905 I, 1394). **Thiosalicylsäurephenylester** $HSC_6H_4CO_2C_6H_5$, F. 91°, aus Thiosalicylsäure, Phenol und $POCl_3$ (B. **42**, 1134).

Diphenylsulfid-o,o-dicarbonsäure $S(C_6H_4CO_2H)_2$, F. 230°, durch Erhitzen von Thiosalicylsäure mit o-Chlorbenzoësäure und Kupfer (B. **43**, 588).

Substituirte Salicylsäuren. Von monosubstituirten Salicylsäuren entstehen die 5-Abkömmlinge am leichtesten, daneben die 3-Abkömmlinge, demnach von disubstituirten Salicylsäuren am leichtesten die 3,5-Abkömmlinge, bei denen die Substituenten in o,p-Stellung zum Phenolhydroxyl treten. 5-**Chlor-**, 5-**Brom-**, 5-**Jod-**, 5-**Nitrosalicylsäure** schmelzen bei 172°, 164°, 196° und 228°. 5-**Nitrososalicylsäure**, F. 156° u. Z., blaugrüne Krystalle, entsteht aus der 5-Nitrosomethylanthranilsäure (S. 298) beim Kochen mit Natronlauge. Sie ist vielleicht als Chinonoximcarbonsäure aufzufassen (vgl. S. 196) (B. **42**, 2757). 3-**Chlor-**, 3-**Brom-**, 3-**Jod-** und 3-**Nitrosalicylsäure** schmelzen bei 178°, 220°, 193° und 144° (B. **33**, 3240). 3-Nitrosalicylsäure wird auch synthetisch aus Nitromalonaldehyd und Acetessigester (vgl. S. 43) erhalten (C. 1900 II, 560). 3,5-**Dichlor-**, 3,5-**Dibrom-**, 3,5-**Dijod-** und 3,5-**Dinitrosalicylsäure**, F. 214°, 223°, 220—230° u. Z. und 173°; aus der 3,5-Dichlorsalicylsäure ist durch Einwirkung von Chlorid auf Silbersalz das Anhydrid, F. 187°, erhalten worden (B. **30**, 223; A. **346**, 307). Weitere halogensubstituirte Salicylsäuren s. B. **38**, 3294.

3-**Amidosalicylsäure** $NH_2[3]C_6H_3[2](OH)COOH$, s. J. pr. Ch. [2] **61**, 532. 5-**Amidosalicylsäure** $NH_2[5]C_6H_3[2](OH)COOH$, wird zweckmässig durch Reduction von Benzolazosalicylsäure $C_6H_5N_2C_6H_3(OH)COOH$, dargestellt (C. 1906 II, 1058); sie giebt durch Diazotiren und schrittweise Combination mit α-Naphtylamin und mit α-Naphtolsulfosäure das Diamantschwarz; bei der Reduction der Diazoverbindung entsteht: **Hydrazinsalicylsäure** $NH_2NHC_6H_3(OH)COOH$, F. 148° (B. **32**, 81; C. 1900 I, 205). 5-**Diaethylglycocollamidosalicylsäuremethylester** $(C_2H_5)_2NCH_2CO.NH.C_6H_3(OH)COOCH_3$, wird unter dem Namen *Nirvanin* als lokales Anaestheticum empfohlen (A. **311**, 154).

Sulfosalicylsäure $(SO_3H)C_6H_3(OH)COOH$ und **Nitrosulfosalicylsäure** s. B. **33**, 3238; J. pr. Ch. [2] **61**, 545. **Amidosulfosalicylsäure** entsteht aus Nitrosalicylsäure mit Natriumbisulfit (C. 1901 II, 716).

m-**Oxybenzoësäure** $HO[3]C_6H_4[1]CO_2H$, F. 200°, sublimirt; m-**Methoxybenzoësäure** $CH_3O[3]C_6H_4COOH$, F. 110°, aus m-Methoxykresol durch Oxydation mit MnO_4K (B. **36**, 1805).

p-**Oxybenzoësäure** $HO[4]C_6H_4[1]CO_2H$ schmilzt wasserfrei bei 210° unter teilweiser Zersetzung in CO_2 und Phenol; Methylester, F. 131°, Kp. 270° bis 280° (B. **27**, R. 570). m- und p-Oxybenzoësäuren entstehen aus den entsprechenden Amido- und Halogenbenzoësäuren nach den Bildungsweisen 1. und 2. S. 318. Ueber die Bildung der p-Oxybenzoësäure aus Phenol neben Salicylsäure nach den Bildungsweisen 8. und 9. s. S. 319. Die p-Oxybenzoësäure entsteht auch aus vielen Harzen beim Schmelzen mit Kalihydrat. Ueber das Verhalten von m- und p-Oxybenzoësäure gegen PCl_5 s. Salicylsäurechlorid S. 321. Ueber die Einwirkung von Chlor auf die drei Oxybenzoësäuren vgl. A. **261**, 236. m-**Oxy**-p-**amido-** und m-**Amido**-p-**oxybenzoësäuremethylester**, F. 121° und 111°, sind unter den Namen *Orthoform* und *Orthoform neu* als Lokalanaesthetica im Handel (A. **311**, 26).

Anissäure, p-*Methoxybenzoësäure* $CH_3O[4]C_6H_4[1]CO_2H$, F. 185°, Kp. 280°, ist mit der Benzoësäure und der Salicylsäure eine der am längsten bekannten Säuren, sie ist isomer mit dem Salicylsäuremethyl-

ester und den anderen Monomethylverbindungen der Oxybenzoësäuren überhaupt, sowie mit den Oxyphenylessigsäuren. Von der Anissäure sind, da sie sehr leicht zugänglich ist, zahlreiche Umwandlungsproducte bekannt geworden. Sie entsteht durch Oxydation von *Anethol*, dem Hauptbestandteil des Anisöls, und einigen anderen aetherischen Oelen, die Anethol (s. d.) enthalten, mit verdünnter Salpetersäure oder mit Chromsäuregemisch. Synthetisch entsteht sie u. a. aus p-Bromanisol, Mg und CO_2 (C. 1903 I, 636).

Nitril, F. 60°, Kp. 257°, entsteht aus p-Nitrobenzonitril mit Natriummethylat, sowie aus Anisamid mit PCl_5 und aus Anisol, Bromcyan und Aluminiumchlorid (B. **33**, 1056; **36**, 648; C. 1900 I, 130).

Geschichte. Die Anissäure wurde 1839 von Cahours durch Oxydation von Anisöl entdeckt (A. **41**, 66). Kolbe betrachtete sie zuerst als Methoxybenzoësäure, da sie bei der Destillation mit Aetzbaryt in CO_2 und *Anisol* (S. 188) zerfällt. Saytzew fand 1863, dass die Anissäure beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure eine von der Salicylsäure verschiedene, mit ihr isomere Säure gab (A. **127**, 129), in der man später die p-Oxybenzoësäure erkannte. Ladenburg lehrte 1867 die Anissäure durch Verseifen des Dimethylaetheresters der p-Oxybenzoësäure darstellen (A. **141**, 241).

Oxytoluylsäuren oder **Kresotinsäuren** $CH_3C_6H_3(OH)CO_2H$, die 10 theoretisch denkbaren sind bekannt (B. **16**, 1966). Sie sind isomer mit den drei Oxyphenylessigsäuren (S. 326), den drei Oxymethylbenzoësäuren oder Benzylalkoholcarbonsäuren und der Phenylglycolsäure oder Mandelsäure. Sie wurden von den Toluylsäuren ausgehend nach den Bildungsweisen 1. und 2. erhalten, aus Oxyaldehyden nach Bildungsweise 6., aus den Kresolen nach Bildungsweisen 8. und 9. (S. 281).

Homosalicylsäuren:		**Methyl-m-oxybenzoësäuren:**	
$CH_3[3]C_6H_3[2,1](OH)COOH$	F. 163°.	$CH_3[2]C_6H_3[3,1](OH)COOH$	F. 183°.
$CH_3[4]C_6H_3[2,1](OH)COOH$	» 177°.	$CH_3[4]C_6H_3[3,1](OH)COOH$	» 206°.
$CH_3[5]C_6H_3[2,1](OH)COOH$	» 151°.	$CH_3[5]C_6H_3[3,1](OH)COOH$	» 208°.
$CH_3[6]C_6H_3[2,1](OH)COOH$	» 168°.	$CH_3[6]C_6H_3[3,1](OH)COOH$	» 184°.

Methyl-p-oxybenzoësäuren:

$CH_3[2]C_6H_3[4,1](OH]COOH$	F. 177°.	$CH_3[3]C_6H_3[4,1](OH)COOH$	F. 172°.

Diejenigen Isomeren, in denen sich das Hydroxyl zum Carboxyl in Orthostellung befindet, werden ähnlich der Salicylsäure durch Eisenchlorid violett gefärbt, sind in kaltem Chloroform leicht löslich und mit Wasserdämpfen flüchtig. Verhalten gegen PCl_5, PCl_3, $POCl_3$ s. S. 321. Die 3-Methyl-homosalicylsäure giebt ein dem Salicylid-Chloroform (S. 322) entsprechendes o-**Homosalicylid**- oder o-**Kresotid-Chloroform** (A. **273**, 88). Die 5-Methyl-m-oxybenzoësäure, welche synthetisch aus Acetonoxalester mit Barytwasser erhalten wurde (B. **22**, 3271), giebt beim Nitriren die **Nitrococcussäure** oder 2,4,6-*Trinitro*-m-*oxy*-m-*toluylsäure*, F. 180°, die auch durch Oxydation der *Carminsäure* (s. d.), des Farbstoffes der roten Cochenille, entsteht (B. **26**, 2648). Die 6-Methyl-m-oxybenzoësäure gewinnt man am besten durch Erhitzen von β-Naphtol-6,8-disulfosäure (s. d.) mit 50-pctiger NaOH auf 260—280° (A. **350**, 253). Durch Reduction mit Natrium und Amylalkohol geben die drei isomeren Kresotinsäuren oder besser deren Dibromsubstitutionsproducte unter Ringspaltung: α-, β- und γ-Methylpimelinsäure (A. **295**, 173: vgl. S. 49).

o- und p-**Oxymesitylensäure** $HO.C_6H_2[3,5](CH_3)_2CO_2H$, F. 179° und 223° (A. **206**, 197; **311**, 372). Erstere entsteht kernsynthetisch durch Conden-

sation von α-Methyl-β-aethylacroleïn mit Malonester und Behandlung des gebildeten Productes mit Natriumalkoholat (S. 44) (A. **358**, 71):

$$\begin{array}{l} \quad CH_3 \\ CH\text{—}\dot{C}H_2 \\ CH_3.\ddot{C}\text{——}CHO \end{array} + \begin{array}{l} ROCO \\ H_2\dot{C}\text{—}CO_2R \end{array} \xrightarrow[-ROH]{-H_2O} \begin{array}{l} \quad CH_3 \\ CH\text{—}\dot{C}{=\!=}COH \\ CH_3.\ddot{C}\text{——}CH{=}\dot{C}.CO_2R. \end{array}$$

In analoger Weise erhält man aus Citral (s. d.) und Malonester die 3-**Isoamenyl-4-methylsalicylsäure,** F. 167⁰.

Trimethyloxybenzoësäuren (B. **21**, 884) und **Aethylmethyloxybenzoësäuren** (A. **195**, 284) sind ebenfalls bekannt geworden. Durch Schmelzen von Thymol und Carvacrol (S. 186) mit Kali entstehen die entsprechenden Isopropyloxybenzoësäuren, die **Thymo-** und die **Iso-oxycuminsäure,** F. 142⁰ und 94⁰ (B. **19**, 3307). Isomere p-Methylisopropyloxybenzoësäuren $(CH_3)(C_3H_7)C_6H_2(OH)COOH$: **Thymotin-** und **Carvacrotinsäuren** sind aus Thymol und Carvacrol durch Einführung der CO_2-Gruppe gewonnen worden; Derivate der Thymotinsäure s. B. **28**, 2795.

An die alkylsubstituirten Monoxybenzoësäuren schliessen sich die **Monoxyphenylfettsäuren;** sie entstehen 1. aus den entsprechenden Amidophenylfettsäuren durch Diazotirung und Zerlegung der Diazoverbindung durch Kochen mit Wasser; 2. aus den Oxybenzylcyaniden durch Verseifung. Die o-Oxysäuren, bei denen sich die Phenolhydroxylgruppe in γ- oder δ-Stellung zur Carboxylgruppe befindet, sind im Gegensatz zu den entsprechenden o-Amidofettsäuren (S. 302) existenzfähig, aber sie spalten beim Erhitzen Wasser ab und bilden γ- und δ-Lactone (vgl. Bd. I).

Oxyphenylessigsäuren $HO.C_6H_4CH_2CO_2H$ sind isomer mit den 10 Oxytoluylsäuren (s. d.), den 3 Oxymethylbenzoësäuren und den Mandelsäuren. Die o-Oxyphenylessigsäure, die zu dem Oxindol (S. 302) und dem Isatin (s. d.) in naher Beziehung steht, entsteht aus dem o-Methoxymandelsäurenitril und der o-Oxymandelsäure durch Reduction mit Jodwasserstoff, ferner durch Spaltung des *Cumarons* (S. 307) und des *α-Chlorcumarons* mit alkoh. Kali, sowie schliesslich durch Reduction des *α-Nitrocumarons* mit Zinn und Salzsäure (B. **34**, 1806; **35**, 1640; **42**, 828). Durch Eisenchlorid wird sie violett gefärbt. Beim Erhitzen geht sie in ihr Lacton (S. 327) über. Die p-Oxyphenylessigsäure findet sich im Harn und entsteht auch bei der Spaltung der Eiweisskörper, sowie des im weissen Senfsamen vorkommenden *Sinalbins* (B. **22**, 2137).

o-, m-, p-**Oxyphenylessigsäure,** F. 144⁰, 129⁰ und 148⁰.

m- und p-**Oxyphenylacetonitril,** F. 52⁰ und 69⁰ (B. **22**, 2139).

5,2-**Nitrooxyphenylessigsäure** $C_6H_3[5]NO_2[2](OH)CH_2COOH$, F. 149⁰, wird synthetisch durch Condensation von Nitromalonaldehyd und Lävulinsäure (S. 43) gewonnen (C. 1900 II, 560).

Oxyphenylpropionsäuren. Von den sechs theoretisch möglichen Oxyphenylpropionsäuren sind vier bekannt:

p-**Oxyhydratropasäure** $HO.[4]C_6H_4[1]CH{<}^{CO_2H}_{CH_3}$, F. 129⁰, aus p-Amidohydratropasäure, sowie aus p-Methoxyhydratropasäure, dem Oxydationsproduct von p-Methoxyhydratropaaldehyd (S. 314), wurde früher für identisch gehalten mit **Phloretinsäure,** welche neben Phloroglucin durch Spaltung des **Phloretins** oder **Phloretinsäurephloroglucinesters** $(HO)_2C_6H_3O.COC_2H_4C_6H_4.OH$, F. 254⁰, mit Kalilauge erhalten wird. Nach neueren Untersuchungen ist indessen die Phloretinsäure p-Hydrocumarsäure (B. **27**, 1631, 2686; C. 1900 II, 328, 476; 1901 I, 1160; 1902 I, 1056).

Hydrocumarsäuren oder **β-Phenolpropionsäuren** $HO.C_6H_4CH_2CH_2CO_2H$ entstehen aus den entsprechenden Cumarsäuren, den Oxyzimmtsäuren oder β-Oxyphenylacrylsäuren durch Reduction mit Natriumamalgam.

o-**Hydrocumarsäure** oder **Melilotsäure**, F. 81°, findet sich in freiem Zustand und verbunden mit Cumarin, dem o-Oxyzimmtsäurelacton, aus dem sie auch durch Reduction erhalten werden kann, im Steinklee, *Melilotus officinalis*. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid bläulich gefärbt. Beim Erhitzen geht sie in ihr Lacton, das Hydrocumarin, über. Mit Kalihydrat geschmolzen giebt sie Salicylsäure.

m- und p-**Hydrocumarsäure**, F. 111° und 128°. Die p-Hydrocumarsäure entsteht auch durch Fäulniss von Tyrosin; über ihre Identität mit Phloretinsäure s. o.

γ- und δ-**Lactone** der o-**Oxyphenylfettsäuren** entstehen durch Destillation dieser Säuren, sie entsprechen den S. 302 beschriebenen γ- und δ-Lactamen.

o-Oxyphenylessigsäurelacton $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2CO\\ [2]O\text{——}\end{cases}$, F. 49°, lab. Mod. F. 28°, Kp. 248—252°, giebt mit PCl_5 *α-Chlorcumaron* (S. 326) (A. **313**, 84).

Hydrocumarin, β-o-**Oxyphenylpropionsäurelacton** $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2CH_2CO\\ [2]O\text{————}\end{cases}$, F. 25°, Kp. 272°, geht beim Kochen mit Wasser in die Säure über, durch deren Destillation es entsteht.

B. Dioxymonocarbonsäuren entstehen nach denselben Bildungsweisen wie die aromatischen Monooxycarbonsäuren. Die Carboxylgruppe lässt sich noch leichter in die Dioxybenzole als in die Monoxybenzole einführen, schon durch Erhitzen mit einer Lösung von Ammonium- oder Kaliumcarbonat auf 100° oder 130°; am leichtesten reagiren die m-Dioxybenzole (B. **18**, 3202; **19**, 2318; A. **351**, 313). Beim Erhitzen zerfallen die Dioxybenzoësäuren in CO_2 und Dioxybenzole.

Dioxybenzoësäuren. Die sechs denkbaren Isomeren sind bekannt. Die wichtigste Dioxybenzoësäure ist die

Protocatechusäure, 3,4-*Dioxybenzoësäure* $(HO)_2[3,4]C_6H_3[1]CO_2H + H_2O$, gelbe Nadeln; schmilzt wasserfrei bei 199° (C. 1900 I, 1289) und zersetzt sich in Brenzcatechin und Kohlensäure. Sie findet sich in den Früchten von *Illicium religiosum*. Sie ist aus vielen Triderivaten des Benzols, die zu einer Seitenkette in 3,4-Stellung substituirende Gruppen enthalten, durch Schmelzen mit Kalihydrat dargestellt worden, z. B. aus den betreffenden Brom- und Jod-p-oxybenzoësäuren, p- und m-Kresolsulfosäuren, Sulfo-p- und Sulfo-m-oxybenzoësäuren, aus Eugenol, Piperinsäure (vgl. auch Piperonylsäure S. 328) u. a. m. Auch aus verschiedenen Harzen, wie Benzoë, Asa foetida, Myrrha und besonders aus Kino entsteht sie beim Schmelzen mit Kalihydrat oder Aetznatron; aus dem letzteren Harz kann sie so leicht in grösserer Menge gewonnen werden (A. **177**, 188). Vgl. Phloroglucinaether der Protocatechusäure.

Sie bildet sich auch durch Einwirkung von Brom auf eine wässerige Chinasäurelösung. Erhitzt man Brenzcatechin mit Ammoniumcarbonatlösung auf 140°, so entstehen die beiden möglichen Brenzcatechinmonocarbonsäuren.

Eisenchlorid färbt die Lösung grün; nach Zusatz sehr verdünnter Sodalösung wird sie blau, später rot (ähnlich reagiren alle Derivate mit dem Protocatechusäurerest $(OH)_2C_6H_3.C$ (B. **14**, 958). Eisenoxydulsalze färben

ihre Salzlösungen violett. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung, nicht aber alkalische Kupferlösung. Beim Kochen mit wässeriger Arsensäure entsteht Diprotocatechusäure $C_{14}H_{10}O_7$, eine Gerbsäure, die der gewöhnlichen Gerbsäure (S. 332) sehr ähnlich ist, aber durch Eisenoxyd grün gefärbt wird. Mit p-Oxybenzoësäure bildet sie in aequimolecularen Verhältnissen eine Verbindung (A. **134**, 276; **280**, 18).

Ueber die Umwandlung substituirter Protocatechusäuren durch Oxydation mit Salpetersäure in Abkömmlinge des β-Naphtochinons s. Naphtalinringbildungen.

Phenolaether der Protocatechusäure sind:

$C_6H_3\begin{cases}[1]CO_2H\\ [3]OCH_3\\ [4]OH\end{cases}$ Vanillinsäure

$C_6H_3\begin{cases}[1]CO_2H\\ [3]OH\\ [4]OCH_3\end{cases}$ Isovanillinsäure

$C_6H_3\begin{cases}[1]CO_2H\\ [3]OCH_3\\ [4]OCH_3\end{cases}$ Veratrumsäure

$C_6H_3\begin{cases}[1]CO_2H\\ [3]O\\ [4]O\end{cases}\!\!>CH_2$ Piperonylsäure

Diese Alkyl- und Alkylenaethersäuren entstehen aus Protocatechusäure durch Behandlung mit CH_3J, CH_2J_2 und $CH_2Br.CH_2Br$ und Kalilauge, sowie durch Oxydation der entsprechenden Aether des Protocatechualdehydes. Man gewinnt aus ihnen durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150° die Protocatechusäure zurück, wobei die Dimethylaethersäure zunächst die beiden Monomethylaethersäuren giebt, der Methylenaether aber, die Piperonylsäure, neben Protocatechusäure Kohlenstoff abscheidet:

$$CO_2H.C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2 = CO_2H.C_6H_3{<}^{OH}_{OH} + C.$$

Beim Erhitzen mit Kalk oder Baryt zerfallen die Alkylaethersäuren in CO_2 und die Alkylbrenzcatechinaether.

Vanillinsäure, m-*Methyl-protocatechusäure*, F. 211°, sublimirt. Sie entsteht auch durch energische Oxydation ihres Aldehydes Vanillin (S. 315), also auch von Coniferin, ferner durch Spaltung der **Acetvanillinsäure**, F. 142°, dem Oxydationsproduct von Aceteugenol, Acetferulasäure und Acethomovanillinsäure mit MnO_4K. Nitril, F. 87° (B. **24**, 3654).

Isovanillinsäure, p-*Methyl-protocatechusäure*, F. 250°, wurde zuerst aus der Hemipinsäure (S. 347), oder 4,5-Dimethoxy-o-phtalsäure durch Erhitzen mit Salzsäure erhalten.

Veratrumsäure, 3,4-*Dimethoxybenzoësäure*, F. 179°, kommt zugleich mit dem Alkaloïd *Veratrin* in dem Sabadillsamen von *Veratrum Sabadilla* vor. **Diaethylprotocatechusäure**, F. 149°.

Piperonylsäure, *Methylenprotocatechusäure*, F. 228°, ist auch durch Oxydation der aus dem Safrol zunächst entstehenden α-Homopiperonylsäure erhalten worden, sowie aus Piperonal und aus Protocatechusäure (s. d.). Zerfall beim Erhitzen mit Salzsäure (s. o.). Durch Einwirkung von PCl_5 und darauffolgende Behandlung mit kaltem Wasser, kann sie in das Carbonat der Protocatechusäure und durch Verseifen in diese selbst übergeführt werden (C. 1908 I, 1689) (vgl. den analogen Uebergang von Piperonal in Protocatechualdehyd S. 316). Nitril, F. 95° (B. **24**, 3656). **Aethylenprotocatechusäure**, F. 133°.

Abkömmlinge der Protocatechusäure sind vielleicht einige Pflanzenstoffe, die mit Kalihydrat verschmolzen in Phloroglucin (S. 217) und Protocatechusäure zerfallen und andererseits in ihrem Verhalten der der Pyrongruppe angehörigen Körperklasse der *Flavone* (s. d.) nahestehen; **Luteolin** $C_{15}H_{10}O_6$ (B. **29**, R. 647, 848; **30**, 656), gelber Farbstoff, der aus dem *Wau (Reseda luteola)* bereitet wird und sich mit Eisenchlorid grün färbt, ferner die zu den *Gerbstoffen* gerechneten Pflanzenstoffe: **Catechin** $C_{15}H_{14}O_6$

+ $4H_2O$ (B. **35**, 2408; **36**, 101) aus Catechu, und **Maclurin** oder **Moringagerbsäure** $C_{13}H_{10}O_6 + H_2O$, aus Gelbholz, *Morus tinctoria* (vgl. S. 333). Ein Homologes der Protocatechusäure scheint die Proteasäure $C_9H_{10}O_4$ zu sein, die im Zuckerbusch *Protea mellifera* vorkommt (B. **29**, R. 415).

Brenzcatechin-o-carbonsäure, 2,3-*Dioxybenzoësäure* $(HO)_2C_6H_3CO_2H$ + $2H_2O$, schmilzt wasserfrei bei 199⁰, zerfällt leicht in CO_2 und Brenzcatechin, aus dem sie neben Protocatechusäure mit Ammoniumcarbonat oder Kaliumbicarbonat entsteht (A. **351**, 320; M. **27**, 1199). Sie entsteht auch aus 3-Jodsalicylsäure durch Schmelzen mit Kali.

Resorcinmonocarbonsäuren. Von den drei Isomeren entsteht die sym. Dioxybenzoësäure aus sym. Disulfobenzoësäure (S. 306) mit Kali, die beiden anderen aus Resorcin und Ammoniumdicarbonat- oder Kaliumdicarbonatlösung (B. **18**, 1985; **13**, 2379; A. **351**, 320).

Die α-Verbindung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt, die β-Verbindung dunkelrot, die γ-Verbindung blauviolett.

α-Resorcylsäure, 3,5-*Dioxybenzoësäure* $(HO)_2C_6H_3CO_2H + 1^1/_2H_2O$ schmilzt bei 233⁰. Sie bildet mit Schwefelsäure erhitzt: *Anthrachryson* (s. d.).

β-Resorcylsäure, 2,4-*Dioxybenzoësäure* $+ 3H_2O$, F. 213⁰ (wasserfrei); Aether und Ester der Säure s. B. **28**, R. 1051; **29**, R. 30; C. 1903 I, 580. Mit Chlor in Eisessig behandelt geht sie in Hexachlor-m-diketotetrahydrobenzol (s. d.) über (B. **25**, 2687). Nitril, F. 175⁰. **γ-Resorcylsäure**, 2,6-*Dioxybenzoësäure* schmilzt unter Spaltung in CO_2 und Resorcin bei 148—167⁰.

Gentisinsäure, *Hydrochinoncarbonsäure*, 2,5-*Dioxybenzoësäure*, F. 200⁰, zerfällt bei 215⁰ in CO_2 und Hydrochinon. Sie ist zuerst aus *Gentisin* (s. d.), einem Xanthonderivat, durch Schmelzen mit Kali neben Phloroglucin erhalten worden. Sie entsteht auch aus Hydrochinon, aus Gentisinaldehyd (S. 316) (B. **14**, 1988) und aus 5-Brom-, 5-Jod- oder 5-Amidosalicylsäure. Am leichtesten erhält man sie durch Oxydation von Salicylsäure mit Kaliumpersulfat in alkalischer Lösung (A. **340**, 213; vgl. a. Z. physiol. Ch. **52**, 375). Durch Eisenchlorid wird sie tiefblau gefärbt und in CO_2 und Chinon zerlegt (B. **18**, 3499).

Dioxytoluylsäuren $(HO)_2C_6H_2(CH_3)CO_2H$ sind mit den Dioxyphenylessigsäuren isomer. Von den bekannten Dioxytoluylsäuren ist die Orsellinsäure zu erwähnen.

Orsellinsäure, 4,6-*Dioxy-o-toluylsäure* (B. **37**, 1406), schmilzt bei 176⁰ unter Zerfall in CO_2 und Orcin (S. 213). Sie entsteht aus der Orsellsäure (s. u.) durch Kochen mit Wasser und aus Erythrin mit Barytwasser. Durch Eisenchlorid wird sie violett gefärbt.

Orsellsäure, Diorsellinsäure oder **Lecanorsäure** $C_{16}H_{14}O_7$, F. 153⁰, ein aetherartiges Anhydrid der Orsellinsäure $(HO)_2C_6H_2(CH_3).CO.OC_6H_2(OH)(CH_3)CO_2H$ (?) findet sich in verschiedenen Flechten der Gattungen *Roccella* und *Lecanora*. Sie geht durch Kochen mit Wasser in Orsellinsäure über.

Erythrin oder **Erythrinsäure** $C_{20}H_{22}O_{10} + 1^1/_2H_2O$ ist Diorsellinsäureerythritester. Es findet sich in der Flechte *Roccella fuciformis*, welche zur Orseillefabrication dient, und wird daraus mit Kalkmilch ausgezogen. Durch Ammoniak wird es an der Luft roth gefärbt. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es in Orsellinsäure und **Pikroerythrin** $C_{12}H_{16}O_7 + H_2O$, das sich beim Kochen mit Barytwasser in Erythrit, CO_2 und Orcin spaltet:

$$C_{20}H_{22}O_{10} + H_2O = (HO)_2C_6H_2(CH_3)CO_2H + C_{12}H_{16}O_7$$
$$C_{12}H_{16}O_7 + H_2O = (HO)_2C_6H_3CH_3 + CO_2 + C_4H_6(OH)_4 \text{ Erythrit.}$$

Everninsäure $C_9H_{10}O_4 = (HO)_2C_6H(CH_3)_2CO_2H$ (?), F. 157⁰, entsteht neben Orsellinsäure aus der in der Flechte *Evernia prunastris* vorkommen-

den Evernsäure beim Kochen mit Baryt. Sie wird durch Eisenchlorid rot gefärbt.

Dioxydurylsäure, *Pseudocumohydrochinoncarbonsäure* $(HO)_2[2,5]C_6[3,4,6](CH_3)_3CO_2H$ schmilzt rasch erhitzt bei 210°, entsteht durch Reduction aus: **Durylsäurechinon**, *Pseudocumochinoncarbonsäure* $O_2[2,5]C_6[3,4,6](CH_3)_3CO_2H$, Zersg. 130°; die Säure wird aus Diamidodurylsäure durch Eisenchlorid in salzsaurer Lösung erhalten (A. **237**, 11).

Dioxyphenylfettsäuren. Unter diesen sind einige Dioxyphenylessigsäuren und Dioxyphenylpropionsäuren von Interesse.

α-Homoprotocatechusäure und ihre Aethersäuren haben dieselbe Stellung der substituirenden Gruppen, wie die Protocatechusäure und deren Aethersäuren:

$C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[1]CH_2CO_2H\\ [3]OH\\ [4]OH\end{array}\right.$	$C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[1]CH_2CO_2H\\ [3]OCH_3\\ [4]OH\end{array}\right.$	$C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[1]CH_2CO_2H\\ [3]O\\ [4]O\end{array}\right\rangle CH_2$
α-Homoprotocatechusäure, F. 127°	α-Homovanillinsäure, F. 142°	α-Homopiperonylsäure, F. 127°.

Die Acet-α-homovanillinsäure und die α-Homopiperonylsäure entstehen bei gemässigter Oxydation von Aceteugenol (s. d.) und Safrol (s. d.) mit MnO_4K. Aus der bei 140° schmelzenden Acet-α-homovanillinsäure wird durch Natronlauge die α-Homovanillinsäure und daraus mit Salzsäure bei 180° die α-Homoprotocatechusäure erhalten (B. **10**, 207; **24**, 2882). α-Homovanillinsäure und α-Homopiperonylsäure sind auch aus den Condensationsproducten von Vanillin und Piperonal mit Hippursäure durch Ueberführung in die entsprechenden Brenztraubensäuren und Oxydation derselben mit H_2O_2 gewonnen worden (S. 266) (A. **370**, 372). α-Homoprotocatechusäure wird am besten aus dem Cyanhydrin des Methylvanillins (S. 316) durch Kochen mit HJ dargestellt (B. **42**, 2949). **Homoveratrumsäure** $(CH_3O)_2[3,4]C_6H_3[1]CH_2COOH$, F. 99°.

2,5-**Dioxyphenylessigsäure**, *Homogentisinsäure*, F. 147°, findet sich im Menschenharn bei Alkaptonurie; krystallisirt mit $1H_2O$ und ist auch synthetisch aus dem entsprechenden Dimethoxyphenylacetonitril, dem Einwirkungsproduct von KCN auf Dimethoxybenzylchlorid, sowie aus der 2,5-Dioxymandelsäure durch Kochen mit HJ bereitet worden (C. 1907 II, 901).

Sym. **Dioxyphenylessigsäure** $(HO)_2[3,5]C_6H_3[1]CH_2CO_2H + H_2O$, F. 54° (vgl. B. **31**, 2016), entsteht durch Alkalien aus Dioxyphenylessigdicarbonsäureester $(CO_2C_2H_5)_2C_6H[3,5](OH)_2[1]CH_2CO_2C_2H_5$, F. 98°, dem Condensationsproduct von Acetondicarbonsäureester mit Natrium (S. 45) (vgl. C. 1899 II, 189; 1901 II, 963). Beim Erhitzen ihres Silbersalzes bildet sich Orcin.

Hydrokaffeesäure oder β-3,4-*Dioxyphenylpropionsäure* entspricht, wie die α-Homoprotocatechusäure, in der Stellung der substituirenden Gruppen der Protocatechusäure:

$C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[1]CH_2CH_2CO_2H\\ [3]OCH_3\\ [4]OCH_3\end{array}\right.$	$C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[1]CH_2CH_2CO_2H\\ [3]OCH_3\\ [4]OH\end{array}\right.$	$C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[1]CH_2CH_2CO_2H\\ [3]OH\\ [4]OCH_3\end{array}\right.$	$C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[1]CH_2CH_2CO_2H\\ [3]O\\ [4]O\end{array}\right\rangle CH_2$
Hydrokaffeedimethylaethersäure, F. 96°	Hydroferulasäure, F. 89°	Hydroisoferulasäure, F. 164°	Hydrokaffeemethylenaethersäure, F. 81°.

Die Hydrokaffeesäure selbst und ihre Aethersäuren entstehen aus der entsprechenden [3,4]-Dioxyzimmtsäure oder Kaffeesäure und ihren Derivaten, der Ferula- und Isoferulasäure, durch Reduction mit Natriumamalgam (B. **11**, 650; **13**, 758), die Methylenaethersäure auch durch Oxydation der β-Hydropiperinsäure (s. d.) (B. **20**, 421). Die Hydrokaffeesäure färbt sich mit Eisenchlorid wie die Protocatechusäure (S. 327).

Hydroumbellsäure, β-2,4-*Dioxyphenylpropionsäure* $(HO)_2[2,4]C_6H_3CH_2CH_2CO_2H$ zersetzt sich bei 110°. Sie entsteht aus Umbelliferon, dem δ-Lacton der [2,4]-Dioxyzimmtsäure mit Natriumamalgam; sie wird durch Eisenchlorid grün gefärbt.

Hydrochinonpropionsäure $(HO)_2[2,5]C_6H_3CH_2CH_2CO_2H$, ihr Lacton, F. 163°, entsteht durch Oxydation von o-Hydrocumarsäure mit Kaliumpersulfat in alkalischer Lösung (C. 1907 II, 901).

4c. Trioxybenzoësäuren $(HO)_3C_6H_2CO_2H$. Von den sechs theoretisch möglichen Isomeren sind vier bekannt. Die wichtigste ist die

Gallussäure $(HO)_3[3,4,5]C_6H_2CO_2H + H_2O$. Sie schmilzt und zersetzt sich gegen 220° in CO_2 und Pyrogallol. Sie findet sich in freiem Zustand im *Thee*, in *Divi-divi*, den Früchten von *Caesalpinia coriaria*, in den Granatwurzeln und vielen anderen Pflanzen. Man gewinnt sie aus der gewöhnlichen Gerbsäure, dem *Tannin*, durch Kochen mit verdünnten Säuren. Künstlich entsteht sie aus der sym-Brom-dioxybenzoësäure und Bromprotocatechusäure beim Schmelzen mit Kali.

Die Gallussäure krystallisirt in seideglänzenden Nadeln. Sie löst sich schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und in Aether. Sie schmeckt schwach säuerlich zusammenziehend. Sie reducirt Gold- und Silbersalze, worauf ihre Anwendung in der Photographie beruht. Eisenchlorid fällt aus ihrer Lösung einen blauschwarzen Niederschlag. Die Alkalisalze absorbiren Sauerstoff aus der Luft und färben sich braun.

Beim Erhitzen von Gallussäure mit Schwefelsäure geht sie in *Rufigallussäure* (s. d.), ein Anthracenderivat, über. Durch Oxydation mit Arsensäure, Kaliumpersulfat oder Jod entsteht *Ellagsäure* $C_{14}H_6O_8$, die wahrscheinlich als das Dilacton einer Hexaoxydiphenyldicarbonsäure $\begin{matrix} CO.C_6H(OH)_2.O \\ \dot{O}-\dot{C}_6H(OH)_2.CO \end{matrix}$ zu betrachten ist (M. **29**, 263), und die besonders leicht bei der Oxydation des Tannins (S. 322) mit Wasserstoffsuperoxyd neben der sog. *Luteosäure*, dem der Ellagsäure entsprechenden Monolacton: $\begin{matrix} CO.C_6H(OH)_3 \\ \dot{O}-\dot{C}_6H(OH)_2CO_2H \end{matrix}$, erhalten wird. Bei der Destillation mit Zinkstaub liefert Ellagsäure Fluoren (s. d.). In alkalischer Lösung wird die Gallussäure in *Galloflavin* (s. d.), einen gelben Farbstoff der Xanthongruppe, übergeführt. Mit Salzsäure und Kaliumchlorat wird sie aufgespalten zu Isotrichlorglycerinsäure oder Trichlorbrenztraubensäure (Bd. I).

Basisch gallussaures Wismuth $(HO)_3.C_6H_2CO_2Bi(OH)_2$ findet unter dem Namen *Dermatol* als geruchloses Trockenantisepticum Verwendung. **Basisch gallussaures Wismuthoxyjodid** $(HO)_3C_6H_2CO_2Bi(OH)J$, dient unter der Bezeichnung *Airol* als Jodoformersatz.

Gallussäureaethylester $(HO)_3C_6H_2CO_2C_2H_5$, F. 141°, wasserfrei.

Trimethyl- und Triaethylgallusaethersäure $(R'O)_3C_6H_2CO_2H$, F. 168° und 112°. Die Trimethylaethersäure liefert beim Erhitzen mit Salzsäure 3,5-**Dimethylgallusaethersäure** $HO[4](CH_3O)_2[3,5]C_6H_2COOH$, F. 202°, welche mit der *Syringasäure* (aus Syringin) identisch ist und auch aus Sinapinsäure oder Oxydimethoxyzimmtsäure durch Oxydation entsteht. 4-**Methylgallusaethersäure**, F. 240°, aus Gallussäure mit Dimethylsulfat (B. **36**, 215, 660). **Methylenmethylgallusaethersäure, Myristicinsre** $(CH_3O)(CH_2O_2).C_6H_2CO_2H$, F. 130—135° (B. **24**, 3821). **Triacetylgallussäure**, F. 170° u. Z.

Gallussäureanilid, *Gallanol*, hat als Arzneimittel Verwendung gefunden, ebenso **Dibromgallussäure**, *Gallobromol*, F. 140°. Weitere Abkömmlinge der Gallussäure s. C. 1899 I, 425; 1901 I, 829.

Pyrogallolcarbonsäure $(HO)_3[2,3,4]\text{-}C_6H_2CO_2H + {}^1/_3H_2O$ entsteht aus Pyrogallol (S. 216) durch Kochen mit Kaliumbicarbonat (B. **18**, 3205). Sie zersetzt sich bei 195—200° und sublimirt im Kohlensäurestrom unzersetzt. Durch Eisenchlorid wird sie violett gefärbt. Triaethylaethersäure $(C_2H_5O)_3C_6H_2CO_2H$, F. 105°, entsteht durch Oxydation von Triaethyldaphnetinsäure (s. d.).

Phloroglucincarbonsäure $(HO)_3[2,4,6]C_6H_2CO_2H + H_2O$, zerfällt schon gegen 100° in CO_2 und Phloroglucin (S. 217), aus dem sie durch Kochen mit Kaliumcarbonatlösung entsteht (B. **18**, 1323). **Aether** der Phloroglucincarbonsäure s. C. 1903 I, 966.

Eine **Oxyhydrochinoncarbonsäure** $(OH)_3[1,2,4]C_6H_2COOH$, F. 217° bis 218° u. Z., entsteht aus Oxyhydrochinon beim Kochen mit Bicarbonatlösung unter Durchleiten von CO_2 (B. **34**, 2840).

Triaethyloxyhydrochinonaethersäure $(C_2H_5O)_3[2,4,5]C_6H_2CO_2H$, F. 134°, aus α- oder β-Aesculetintriaethylaethersäure mit MnO_4K (B. **16**, 2113). **Trimethyloxyhydrochinonaethersäure**, *Asaronsäure*, F. 144°, wird auch durch Oxydation des synthetischen Asarylaldehydes (S. 317) erhalten (B. **32**, 290).

Iridinsäure, *α-Homodimethylgallusaethersäure* $(CH_3O)_2(HO)[3,4,5]C_6H_2CH_2CO_2H$, F. 118°, entsteht aus Irigenin durch Spaltung mit Barythydrat neben Ameisensäure und Iretol (B. **26**, 2015).

Trimethylhomogallussäure, *Methyliridinsäure* $(CH_3O)_3[3,4,5]C_6H_2.CH_2COOH$, F. 120°, entsteht bei der Oxydation des Elemicins (s. d.), sowie synthetisch aus dem Trimethylgallusaldehyd (B. **41**, 3662).

Anhang: **Gerbsäuren.** Unter Gerbstoffen oder Gerbsäuren versteht man im Pflanzenreiche sehr verbreitete Substanzen, welche in Wasser löslich sind, herb zusammenziehend schmecken, durch Eisenoxydulsalze dunkelblau oder grün gefärbt werden, daher zur Tintebereitung dienen, Leimlösung fällen und mit tierischen Häuten eine Verbindung unter Bildung von Leder eingehen. Durch Bleiacetat werden sie aus der wässerigen Lösung gefällt.

Einige dieser Gerbsäuren scheinen Glycoside (d. h. aetherartige Verbindungen mit Zuckerarten) der Gallussäure, bezw. von Deshydrationsproducten derselben, zu sein. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfallen sie in Gallussäure und Traubenzucker. Andere enthalten anstatt Traubenzucker Phloroglucin (S. 217). Beim Schmelzen mit Kalihydrat bilden die Gerbsäuren meist Protocatechusäure und Phloroglucin.

Die Constitution der meisten hierhergehörigen Verbindungen ist noch unaufgeklärt. Systematik der Gerbstoffe s. C. 1899 I, 559.

Gallusgerbsäure, Tannin findet sich in grosser Menge, gegen 50 pct., in den Galläpfeln, pathologischen Concretionen auf Eichenarten, *Quercus infectoria*, entstanden durch den Stich von Insecten, ferner im Sumach, *Rhus coriaria*, im Thee und in anderen Pflanzen.

Am leichtesten gewinnt man das Tannin aus den Galläpfeln. Fein zerteilte Galläpfel werden mit einem Gemenge von Aether und Alkohol ausgezogen. Die Lösung trennt sich in zwei Schichten, von denen die untere, wässerige, hauptsächlich Tannin enthält. Durch Verdunsten derselben er-

hält man das Tannin. Zur weiteren Reinigung kann man die Auflösung in Amylalkohol und Aether mit Benzin (B. **31**, 3169) fractionirt fällen.

Die reine Gallusgerbsäure ist eine farblose, glänzende, amorphe Masse, welche in Wasser leicht löslich ist, wenig löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Aus der wässerigen Lösung wird sie durch viele Salze, wie Kochsalz, gefällt und kann derselben auch durch Schütteln mit Essigsäure entzogen werden. Die Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelblau gefärbt (Tinte). Durch tierische Häute wird sie der Lösung vollständig entzogen; durch Leimlösung wird sie gefällt. Es beruhen hierauf Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Tannins. Das gewöhnliche Tannin ist optisch aktiv, $[\alpha]_D = ca. + 60^0$, ist aber nicht einheitlich, da sich ein stärker drehender Anteil, $[\alpha]_D = ca. + 76^0$, daraus abscheiden lässt. Das Tannin scheint vielmehr aus einem Gemisch von inaktiver Digallussäure $(HO)_3C_6H_2CO.OC_6H_2(OH)_2CO_2H$, und dessen Reductionsproduct, dem optisch aktiven Leukotannin $(HO)_3C_6H_2CH(OH).OC_6H_2(OH)_2CO_2H$ zu bestehen, doch steht hiermit das auffallend geringe electrische Leitvermögen des Tannins und sein anscheinend sehr hohes Moleculargewicht im Widerspruch (B. **43**, 628). Durch verdünnte Säuren und Alkalien wird es glatt zu Gallussäure aufgespalten, beim Kochen mit Wasserstoffsuperoxyd zu Ellagsäure (S. 331) und Luteosäure (S. 331) oxydirt. Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht Diphenylmethan.

Digallussäure (s. o.) kryst. mit $2H_2O$, F. wasserfrei 268—270° u. Z., kann aus dem Tannin über das Carbaethoxyderivat abgeschieden werden. Die Säure zeigt gegen Leim, Hautpulver, $FeCl_3$, sowie bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd und der Hydrolyse das gleiche Verhalten, wie das Tannin. Ihr Pentaacetat, F. 211—214°, liefert bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig Hexaacetylleukotannin (s. o.), F. 154°, das auch aus den Acetylirungsproducten des Tannins isolirt wurde.

Verschieden von der aus Tannin gewonnenen Digallussäure sind die künstlich aus Gallussäure mit $POCl_3$ oder Arsensäure erhaltenen Digallussäuren $C_{14}H_{10}O_9$, welche früher für identisch mit Tannin gehalten wurden, von dem sie sich abgesehen von ihrer optischen Inaktivität durch ihr bedeutend grösseres electrisches Leitvermögen und durch ihre Unfähigkeit durch Arsensäure koagulirt zu werden unterscheiden (B. **31**, 3167).

Ueber **Gallylgallussäure** $C_{14}H_{10}O_9$, eine Ketongerbsäure, die ein Oxim und Phenylhydrazon bildet, s. B. **22**, R. 754; **23**, R. 24.

Verschiedene andere in den Pflanzen vorkommende Gerbsäuren sind nur wenig untersucht: es seien erwähnt:

Kinogerbsäure bildet den Hauptbestandteil des Kino, des ausgetrockneten Saftes von *Pterocarpus Marsupium* und *Coccoloba uvifera*. Ihre Lösung wird durch Eisenoxydsalze grün gefärbt. Beim Schmelzen mit Kali bildet sie Phloroglucin.

Catechugerbsäure findet sich im Catechu, dem Extracte von *Mimosa Catechu*. Wird durch Eisenoxydsalze schmutzig grün gefärbt (vgl. S. 327). Zugleich mit ihr ist im Catechu auch Catechin oder Catechinsäure $C_{15}H_{14}O_6 + 4H_2O$ (S. 328) enthalten.

Moringagerbsäure, Maclurin $C_{13}H_{10}O_6 + H_2O$ findet sich im Gelbholz von *Morus tinctoria*, welchem sie, zugleich mit Morin, durch heisses Wasser entzogen wird. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Morin aus; aus der concentrirten Lösung wird durch Salzsäure das Maclurin (S. 329)

als gelbes krystallinisches Pulver gefällt, das sich in heissem Wasser und Alkohol löst. Eisenoxydsalze färben die Lösung schwarzgrün. Mit Kalihydrat geschmolzen zerfällt es in Protocatechusäure und Phloroglucin; es bildet Pentaacidylverbindungen (C. 1897 I, 466). Das Morin $C_{15}H_{10}O_7+2H_2O$ (s. o.) zerfällt in Phloroglucin und Resorcin; mit Salpetersäure oxydirt, bildet es β-Resorcylsäure. Ueber seine Constitution vgl. B. **29**, R. 646.

Kaffeegerbsäure $C_{30}H_{18}O_{16}$ findet sich in den Kaffeebohnen und im Paraguaythee. Ihre Lösung wird durch Leim nicht gefällt; durch Eisenchlorid wird sie grün gefärbt. Beim Kochen mit Kalilauge zerfällt sie in Kaffeesäure (s. d.) und Zucker. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Protocatechusäure (S. 327).

Eichengerbsäure findet sich in der Eichenrinde, neben *Gallussäure, Ellagsäure* (S. 331), *Quercit* (s. d.) und bildet ein in kaltem Wasser schwer, in Essigester leichter lösliches rötliches Pulver von der Formel $C_{19}H_{16}O_{10}$. Durch Eisenchlorid wird die Lösung dunkelblau gefärbt. Beim Kochen mit Schwefelsäure wird sie in sog. Eichenrot oder Eichenphlobaphen $C_{38}H_{26}O_{17}$ (?) verwandelt.

Chinagerbsäure findet sich, mit den Chinaalkaloïden verbunden, in der Chinarinde. Sie gleicht der gew. Gallusgerbsäure, wird aber durch Eisenoxydsalze grün gefärbt. Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet sie sich in Zucker und Chinarot, eine amorphe braune Substanz, die mit Kalihydrat geschmolzen in Protocatechusäure und Essigsäure zerfällt.

2. Mehrwertige aromatische Alkohole, bei denen an einer Seitenkette nur je ein Hydroxyl steht, und ihre Oxydationsproducte.

1. Zwei- und dreiwertige aromatische Alkohole.

Xylylenalkohole $C_6H_4(CH_2OH)_2$ werden aus den isomeren Xylylenchloriden und Xylylenbromiden durch Kochen mit Sodalösung erhalten; die o-Verbindung, der **Phtalylalkohol**, auch aus o-Phtalsäurechlorid durch Reduction in Eisessig mit einem Ueberschuss von Natriumamalgam (B. **12**, 646), der m-**Xylylenalkohol** auch durch electrolytische Reduction der Isophtalsäure (B. **39**, 2936).

1,2-Phtalylalkohol	F. 62°;	Dichlorid F. 55°;	Dibromid F. 95°.
1,3-Xylylenalkohol	» 46°;	Dichlorid » 34°;	Dibromid » 77°.
1,4-Xylylenalkohol	» 112°;	Dichlorid » 100°;	Dibromid » 143°.

Die drei Chloride sind auch durch Erhitzen der Xylole mit PCl_5 auf 150° erhalten worden (B. **19**, R. 24), die Bromide durch Einwirkung von Brom auf kochende Xylole oder auf Xylole im Sonnenlicht (B. **18**, 1278).

o-**Xylylenoxyd**, *Phtalan* $C_6H_4(CH_2)_2O$, Kp. 192°, farbloses Oel, von intensivem Bittermandelölgeruch, entsteht durch Erhitzen von o-Xylylenbromid mit Aetzkali (B. **40**, 965).

Tetrachlorxylylenoxyd $C_6Cl_4(CH_2)_2O$, F. 218° (A. **238**, 331).

Xylylensulfhydrate $C_6H_4(CH_2.SH)_2$, 1,2- F. 46°, 1,3- Oel, Kp. 157°, 1,4- F. 47°, aus den Xylylenbromiden mit alkohol. KSH. Das 1,2-Xylylensulfhydrat vereinigt sich mit Aldehyden und Ketonen unter Wasseraustritt zu *cyclischen Mercaptalen* und *Mercaptolen* $C_6H_4{<}^{S}_{S}{>}C{<}^{R}_{R}$, aus denen durch Oxydation cyclische Sulfone entstehen (B. **33**, 729; **34**, 1772; **35**, 1388).

o-**Xylylensulfid** $C_6H_4(CH_2)_2S$, mercaptanähnlich riechendes Oel, aus o-Xylylenbromid mit conc. K_2S-Lösung neben **Dixylylendisulfid** $[C_6H_4(CH_2)_2S]_2$,

F. 234°, welches besser aus o-Xylylenbromid und $C_6H_4(CH_2.SNa)_2$ erhalten wird. Das Xylylensulfid giebt durch Oxydation o-**Xylylensulfon** $C_6H_4(CH_2)_2SO_2$, F. 152°, das Polymere ein **Disulfon** $[C_6H_4(CH_2)_2SO_2]_2$, mit Brom verbindet sich das Dixylylendisulfid zu einem beständigen **Dibromid** $[C_6H_4(CH_2)_2SBr]_2$, F. 111° (B. **36**, 183).

o-**Xylylendiamin** $C_6H_4[1,2](CH_2NH_2)_2$, flüssig, entsteht aus o-Xylylenbromid mittelst Phtalimidkalium (B. **21**, 578), sowie durch Reduction von Phtalazin (S. 336). Durch Erhitzen seines Chlorhydrates liefert es:

o-**Xylylenimin,** *Dihydroisoindol* $C_6H_4(CH_2)_2NH$, Kp. 213°, das auch aus Chlorphtalazin $C_6H_4\begin{cases}CCl:N\\CH:N\end{cases}$ durch Reduction entsteht und von welchem eine grössere Anzahl von Derivaten beschrieben sind (B. **33**, 2808).

Dagegen erhält man aus Xylylenbromid mit Ammoniak **Bisxylylenammoniumbromid** $C_6H_4(CH_2)_2N.Br(CH_2)_2C_6H_4$, das bei weiterer Behandlung mit Ammoniak in **Bisxylylendiamin** $[C_6H_4(CH_2)_2NH]_2$, F. 80°, Kp.$_{12}$ 130° bis 135°, übergeht. Auch mit primären, secundären und tertiären Aminen reagirt das Xylylenbromid leicht. Primäre aliphatische oder aromatische Amine geben meist: n-**Alkyl-** oder n-**Arylxylylenimine**; dagegen wird bei solchen aromatischen Aminen, welche in Ortho-Stellung zur NH_2-Gruppe Substituenten enthalten, die Ringschliessung *sterisch gehindert:* es entstehen **Diarylxylylendiamine.** Secundäre Amine bilden meist cyclische **Xylylenammoniumbromide** $C_6H_4(CH_2)_2N(RR_1)Br$, tertiäre: **Xylylendiammoniumbromide**; das Verhalten gegen Xylylenbromid lässt sich u. a. vorteilhaft zur Characterisirung von Alkaloïden verwenden (B. **40**, 852; C. 1899 I, 1246). Aehnlich wie die tertiären Amine verbindet sich das Triaethylphosphin mit o-Xylylenbromid zu o-**Xylylenditriaethylphosphoniumbromid** (B. **33**, 606). — m- und p-Xylylenbromid liefern mit Aminen niemals cyclische Derivate, sondern Abkömmlinge der entsprechenden Diamine $C_6H_4(CH_2NH_2)_2$ (B. **36**, 1672).

Pseudocumenylglycol $CH_3[1]C_6H_3[2,4](CH_2OH)_2$, F. 77° (B. **19**, 867).

Mesitylenglycol $CH_3[1]C_6H_3[3,5](CH_2OH)_2$, Kp.$_{20}$ 190°.

ω_2-**Diamidomesitylen** $CH_3C_6H_3(CH_2NH_2)_2$, Kp. 268° (B, **25**, 3017).

Mesitylenglycerin, *Mesicerin* $C_6H_3[1,3,5](CH_2OH)_3$, dicke Flüssigkeit (B. **16**, 2509).

o-**Di-α-oxaethylbenzol** $C_6H_4[1,2][CH(OH).CH_3]_2$, gelbes Oel, entsteht aus o-Phtalaldehyd mit CH_3MgJ; beim Kochen mit verd. HCl geht es in das entsprechende Oxyd, das 1,3-Dimethylphtalan $C_6H_4[CH(CH_3)]_2O$, Kp.$_{50}$ 122°, über (B. **41**, 986).

p-**Di-α-oxaethylbenzol** $C_6H_4[CH(OH)CH_3]_2$, flüssig, aus p-Diacetylbenzol (B. **27**, 2527).

α,α-**Dimethyl-**, **Diaethyl-** und **Diisopropyl-o-xylylenalkohol** $HOCH_2.C_6H_4CR_2OH$, F. 64°, 82° und 108°, entstehen durch Einwirkung von Alkylmagnesiumverbindungen auf Phtalid (S. 337). Sie gehen leicht unter Wasserabspaltung in die entsprechenden Oxyde, *Phtalane*, über (B. **40**, 3060).

Oxy-m-xylenole bilden sich häufig neben den einwertigen Phenolalkoholen (S. 306) bei der Einwirkung von Formaldehyd und Natronlauge auf Phenole (B. **40**, 2530) z. B.:

2,6-**Dimethylol-p-kresol,** *Oxymesitylenglycol* $HO[1]C_6H_2[4]CH_3[2,6](CH_2OH)_2$, F. 130,5°, aus p-Kresol (B. **42**, 2539).

Der Natur der Sache nach leiten sich von den zweiwertigen aromatischen Alkoholen mit den Hydroxylen an zwei Seitenketten neun Klassen von Oxydationsproducten ab, wie von den aliphatischen Glycolen.

2. Aldehydalkohole. Hier ist das Reductionsproduct des Phtalids, das syrupöse, in Wasser lösliche **Hydrophtalid** $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2\text{-}O \\ [2]CH\text{-}OH\end{cases}$, und des Dimethylphtalids, das **Dimethylhydrophtalid** $C_6H_4\begin{cases}[1]C(CH_3)_2 \\ [2]CH(OH)\end{cases}\!\!>O$, F. 89°, zu nennen (A. **248**, 61).

Phenolaldehydalkohole bilden sich synthetisch aus den Phenolaldehyden mit Formaldehyd und Salzsäure. **o-Oxyaldehydo-p-benzylalkohol** $HO[1]CHO[2]C_6H_3[4]CH_2OH$, F. 108°, aus Salicylaldehyd (B. **34**, 2455).

3. Aromatische Dialdehyde.

Phtalsäurealdehyde $C_6H_4(CHO)_2$. Diese den drei Phtalsäuren entsprechenden Aldehyde entstehen aus Xylylentetra-chloriden oder -bromiden, wie der Benzaldehyd aus Benzalchlorid (S. 246), beim Erhitzen mit Wasser oder Kaliumoxalat. Sie werden ferner in Form ihrer Tetraacetate: $C_6H_4[CH(OCOCH_3)_2]_2$ durch Oxydation der drei Xylole, gelöst in einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und conc. Schwefelsäure, mittelst Chromsäure erhalten. Der o-Phtalaldehyd giebt beim Behandeln mit Ammoniak und darauffolgendem Ansäuern eine tief dunkelviolette Färbung (A. **311**, 353). Das o-Xylylentetrachlorid oder besser o-Xylylentetrabromid giebt mit Hydrazin: *Phtalazin* $C_6H_4\begin{cases}CH{:}N \\ CH{:}N\end{cases}$ (B. **28**, 1830).

o-Phtalaldehyd . . F. 56°; Dioxim (s. u.).
Isophtalaldehyd . F. 89°; Dioxim F. 180° (A. **347**, 109).
Terephtalaldehyd F. 116°; Dioxim F. 200° (B. **16**, 2995).

Die den Aldehyden entsprechenden o-, m-, p-**Xylylentetrachloride** $C_6H_4(CHCl_2)_2$ wurden durch Erhitzen der drei Xylole mit PCl_5 auf 150—190° erhalten: o-Verb., F. 89°, Kp. 273°; m-Verb., Kp. 273°; p-Verb., F. 93°, o-, m- und p-Xylylentetrabromid $C_6H_4(CHBr_2)_2$, F. 116°, 107° und 169°, aus den drei Xylolen durch Einwirkung von Brom in der Wärme (A. **347**, 107).

Heteroringbildungen des o-Phtalaldehyds: 1. Mit conc. Alkalien bildet er *Phtalid;* 2. mit Aceton und Benzophenon condensirt er sich zum β-*Acetyl-* bez. β-*Benzoylhydrindon*; 3. mit salzsaurem Phenylhydrazin entsteht *Phenylphtalazoniumchlorid*; 4. mit Hydroxylamin *Phtalimidoxim:*

$$C_6H_4\begin{cases}[1]CHO \\ [2]CHO\end{cases} \begin{cases} \xrightarrow{KOH} C_6H_4\begin{cases}CH_2 \\ CO\end{cases}\!\!>O & (1) \\ \xrightarrow{CH_3COCH_3} C_6H_4\begin{cases}CH_2 \\ CO\end{cases}\!\!>CH.COCH_3 & (2) \\ \xrightarrow{C_6H_5NHNH_2} C_6H_4\begin{cases}CH=N \\ CH=N<^{Cl}_{C_6H_5}\end{cases} & (3) \\ \xrightarrow{2NH_2OH} C_6H_4\begin{cases}C{:}NOH \\ CO.NH\end{cases} & (4) \end{cases}$$

Mesitylentrialdehyd $C_6H_3(CHO)_3$, F. 94°, sein Hexaacetat entsteht aus Mesitylen mit Chromsäure und Essigsäureanhydrid (C. 1908 I, 1623).

Oxydialdehyde entstehen bei der Reimer'schen Reaction (S. 312) neben Oxymonoaldehyden und aus diesen.

Thymoldialdehyd $HO.C_6H(CH_3)(C_3H_7)(CHO)_2$, F. 79° (B. **16**, 2104).

Resorcindialdehyd $(HO)_2C_6H_2(CHO)_2$, F. 127° (B. **10**, 2212), α- und β-**Orcindialdehyd** $(HO)_2C_6H(CH_3)(CHO)_2$, F. 118° und 168° (B. **12**, 1003).

α- u. β-**Oxyisophtalaldehyd** $(HO)[4]C_6H_3(CHO)_2$ und $(HO)[2]C_6H_3(CHO)_2$, F. 108° und 88° (B. **15**, 2022).

Oxyuvitinaldehyd $HO(CH_3)[1,4]C_6H_2[2,6](CHO)_2$, F. 133°, farblose Nadeln, durch Oxydation des Oxymesitylenglycols (S. 335) (B. **42**, 2545).

4. Di- und Triketone. In das Benzol selbst lässt sich mittelst der Aluminiumchloridsynthese (S. 259) nicht mehr als eine Acidylgruppe einführen: p-**Diacetylbenzol** $C_6H_4[1,4](COCH_3)_2$, F. 114°, entsteht aus Terephtalyldimalonsäureester mit verdünnter SO_4H_2 (B. **27**, 2527); **Diaethylterephtalyl** $C_6H_4(COC_2H_5)_2$ (B. **19**, 1850); **Triacetylbenzol** $C_6H_3[1,3,5](CO.CH_3)_3$, F. 163°, durch Benzolringbildung aus Formylaceton (S. 43).

In homologen Benzolen, welche Methylgruppen in Metastellungen enthalten, können jedoch leicht mittelst $AlCl_3$ zwischen je zwei derartigen Methylgruppen Acetylreste eingeführt werden; aus Mesitylen, Durol und Isodurol wurden so erhalten: **Diacetylmesitylen** $C_6H(CH_3)_3(COCH_3)_2$, F. 46°, Kp. 310°, **Diacetyldurol**, F. 178°, Kp. 323—326°, **Diacetylisodurol**, F. 121°, Kp. 312—317° (B. **28**, 3213; **29**, 1413, 2564).

Diacetoresorcin $(CH_3CO)_2[1,5]C_6H_2[2,4](OH)_2$, F. 183°, aus Resorcin, Acetylchlorid und $ZnCl_2$ (C. 1905 I, 814).

Triacetophloroglucin $(CH_3CO)_3C_6(OH)_3$, F. 156°, ist wahrscheinlich als Abkömmling des Triketohexamethylens aufzufassen (B. **42**, 2736).

5. Alkoholcarbonsäuren.

Oxymethylbenzoësäuren, Carbinolbenzoësäuren. Die drei der Theorie nach denkbaren Isomeren sind dargestellt, sie sind isomer mit der Mandelsäure und den Oxytoluylsäuren. Die o-Oxymethylbenzoësäure geht leicht in das entsprechende γ-Lacton, das sog. Phtalid, über. Das Phtalid und das Mekonin sind die ersten Lactone, mit denen die organische Chemie bereichert wurde.

o-**Oxymethylbenzoësäure**, *Benzylalkohol-o-carbonsäure* $C_6H_4\begin{cases}[1]CO_2H\\ [2]CH_2OH\end{cases}$ schmilzt bei 120° unter Abspaltung von Wasser und Bildung von Phtalid, aus dem sie durch Auflösen in Alkalilauge und Fällen von Mineralsäuren erhalten wird; entsteht auch aus o-Chlormethylbenzoësäure mit feuchtem Silberoxyd.

Phtalid, *o-Oxymethylbenzoësäurelacton* $C_6H_4\begin{cases}[1]CO\\ [2]CH_2\end{cases}\!\!>O$, F. 83°, Kp. 290°. Das Phtalid ist zuerst aus der o-Phtalsäure erhalten worden. Es entsteht 1. aus o-Oxymethylbenzoësäure schon beim Stehen mit Wasser (B. **25**, 524) und beim Erhitzen, 2. aus Phtalidchlorid durch Reduction mit Zink und Salzsäure (B. **10**, 1445), 3. aus Phtalsäureanhydrid durch Reduction mit Zinkstaub in Eisessig (B. **17**, 2178), oder mit Nickel und Wasserstoff bei 200° (C. 1907 II, 1333), 4. aus o-Toluylsäure mit Brom bei 130—140°, 5. aus sym. Xylylendichlorid (S. 334) beim Kochen mit Bleinitratlösung. Man stellt es dar 6. durch Zerlegen des aus Phtalimid gewonnenen Nitrosophtalimidins (s. u.) mit Kalilauge (A. **247**, 291), 7. aus o-Cyanbenzylchlorid in Eisessig mit HCl bei 100° (B. **25**, 3021), oder 8. aus Phtalidcarbonsäure (s. d.) durch Erhitzen (B. **31**, 374).

Von Kaliumpermanganat wird es zu Phtalsäure oxydirt, durch Natriumamalgam zu Hydrophtalid (S. 336) und durch Jodwasserstoffsäure zu Toluylsäure reducirt. Siehe auch Phtalaldehydsäure (S. 340), Phtalsäure und ω-

Cyan-o-toluylsäure (S. 351). Phenylhydrazin und Hydrazinhydrat addiren sich an Phtalid (B. **26**, 1273; **33**, 766).

Von der o-Oxymethylbenzoësäure leiten sich zahlreiche Derivate ab, die teilweise wie die Säure selbst in heterocyclische Verbindungen übergehen können.

o-Chlormethylbenzoësäure $ClCH_2[2]C_6H_4[1]CO_2H$, F. 131°, unter Salzsäureabspaltung, aus Phtalidchlorid mit Wasser; Aethylester, $Kp._{12}$ 141°, aus Phtalidchlorid und Alkohol (Privatmitteilung von R. Anschütz).

o-Chlormethylbenzoylchlorid, Phtalidchlorid $ClCH_2[2]C_6H_4COCl$, $Kp._{12}$ 135°, entsteht aus Phtalid mit PCl_5 bei 55—60°, giebt mit Benzol und Aluminiumchlorid Anthranol (Privatmitteilung von R. Anschütz).

o-Chlormethylbenzamid $ClCH_2[2]C_6H_4CONH_2$, F. 190° u. Z., entsteht beim Einleiten von trockenem NH_3 in eine aetherische Phtalidchloridlösung und aus seinem Nitril mit conc. Schwefelsäure, **o-Chlormethylbenzanilid** $Cl.CH_2[2]C_6H_4CONHC_6H_5$, F. 115°.

o-Chlormethylbenzonitril, o-Cyanbenzylchlorid $Cl.CH_2[2]C_6H_4CN$, F. 252°, entsteht beim Einleiten von Chlor in kochendes o-Tolunitril (S. 279), (B. **20**, 2222). Der entsprechende **o-Cyanbenzylalkohol** $HOCH_2C_6H_4CN$ ist nur in Form von Aethern bekannt (B. **25**, 3018).

Phtalimidin $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO\\ [2]CH_2\end{matrix}\right\rangle NH$, F. 150°, Kp. 337°, entsteht aus Phtalid beim Erhitzen im Ammoniakstrom, aus Phtalimid durch Reduction mit Zinn und Salzsäure (A. **247**, 291) und aus o-Cyanbenzylamin mit Salzsäure. **Nitrosophtalimidin** $C_8H_6ON.NO$, F. 156°. **Pseudophtalimidin** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]C{=}NH\\ [2]CH_2\rangle O\end{matrix}\right.$, Oel, entsteht aus o-Chlormethylbenzamid (s. o.) beim Erhitzen auf 130—140°, sowie aus Phtalidchlorid (s. o.) mit alkoholischem Ammoniak; sein Chlorhydrat zersetzt sich in wässeriger Lösung schon in der Kälte in Chlorammonium und Phtalid (B. **31**, 2732).

Phtalidanil, *Phenylphtalimidin* $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO\\ [2]CH_2\end{matrix}\right\rangle NC_6H_5$, F. 160°, entsteht aus Phtalid mit Anilin bei 200—220°, aus Phtalanil durch Reduction mit Zinn und Salzsäure, aus o-Chlormethylbenzanilid bei der Destillation unter vermindertem Druck (Privatmitteilung von R. Anschütz) und aus o-Cyanbenzylanilin beim Kochen mit Kaliumcarbonatlösung.

o-Cyanbenzylamin $NH_2.CH_2[2]C_6H_4CN$, farbloses, krystallinisch erstarrendes Oel, das aus o-Cyanbenzylchlorid mittelst Phtalimidkalium gewonnen wurde (B. **20**, 2233; **31**, 2738). **o-Diaethylbenzylamincarbonsäure** $(C_2H_5)_2NCH_2C_6H_4COOH$, F. 105° (A. **300**, 163). **o-Cyanbenzylmethylamin** $CNC_6H_4CH_2.NHCH_3$, F. 105°; **o-Cyanbenzylanilin** $CNC_6H_4CH_2.NHC_6H_5$, F. 125° (J. pr. Ch. [2] **80**, 102).

Thiophtalid $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO\\ [2]CH_2\end{matrix}\right\rangle S$, F. 60°, und **Selenophtalid** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO\\ [2]CH_2\end{matrix}\right\rangle Se$, F. 58° (s. A. **247**, 299; B. **24**, 2569). **Thiophtalimidin** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\ C(NH)\end{matrix}\right\rangle S$ oder **o-Cyanbenzylmercaptan** $C_6H_4(CN)CH_2SH$, F. 62°, entsteht aus **o-Cyanbenzylrhodanid** $C_6H_4(CN)CH_2SCN$, F. 86°, mit Schwefelsäure, sowie aus o-Cyanbenzylchlorid mit Kaliumsulfhydrat; mit einem Ueberschuss von letzterem bildet sich **Dithiophtalid** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\ CS\end{matrix}\right\rangle S$, F. 68°, das leicht unter H_2S-Abspaltung in ein Stilbenderivat (s. d.) übergeht (B. **31**, 2646).

Im Benzolrest substituirte Phtalide sind ebenfalls bekannt, sie wurden meist aus substituirten o-Phtalsäuren erhalten; erwähnt sei:

p-Nitrophtalid $NO_2C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]CO\\ [2]CH_2\end{matrix}\right\rangle O$, F. 135°, das aus α-Nitronaphtalin mit

CrO_3 und Eisessig entsteht (A. **202**, 219). p-**Oxyphtalid** $HO.C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]CO\\ [2]CH_2\end{matrix}\right\rangle O$, F. 222° (A. **233**, 235), aus p-Oxy-o-phtalsäure.

Mekonin, 5,6-*Dimethoxyphtalid* $(CH_3O)_2[5,6]C_6H_2\left\{\begin{matrix}[1]CO\\ [2]CH_2\end{matrix}\right\rangle O$, F. 102°, ist das Lacton der nur in ihren Salzen beständigen Mekoninsäure; der Name ist von μήκων, Mohn, abgeleitet. Das Mekonin findet sich fertig gebildet im Opium, in dem es Couerbe 1832 entdeckte, und entsteht auch aus *Narcotin* (s. d.) durch Kochen mit Wasser (Wöhler und Liebig 1842). Es wird aus der Opiansäure (S. 341), der entsprechenden Aldehydsäure, ebenso wie Phtalid aus Phtalaldehydsäure, durch Natriumamalgam und Fällen mit Säuren gewonnen: es ist das zuerst bekannt gewordene Lacton:

$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO\\ [2]CH_2\end{matrix}\right\rangle O$	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CHO\\ [2]CO_2H\end{matrix}\right.$	$(CH_3O)_2C_6H_2\left\{\begin{matrix}[1]CO\\ [2]CH_2\end{matrix}\right\rangle O$	$(CH_3O)_2C_6H_2\left\{\begin{matrix}CHO\\ CO_2H\end{matrix}\right.$
Phtalid	Phtalaldehydsäure	Mekonin	Opiansäure.

Synthetisch wurde es aus dem Condensationsproduct von Chloral mit 2,3-Dimethoxybenzoësäureester, dem *Dimethoxytrichlormethylphtalid* $(CH_3O)_2C_6H_2\left\langle\begin{matrix}CO\\ CH(CCl_3)\end{matrix}\right\rangle O$ gewonnen, welche mit Alkali eine Säure liefert, die beim Erhitzen Mekonin giebt (A. **301**, 359).

ψ-**Mekonin**, 3,4-*Dimethoxyphtalid* $(CH_3O)_2[3,4]C_6H_2\left\{\begin{matrix}[1]CO\\ [2]CH_2\end{matrix}\right\rangle O$, F. 132°, aus Hemipinimid wie Phtalid aus Phtalimid (B. **20**, 884).

o-α-**Oxyaethylbenzoësäurelacton**, *α-Methylphtalid* $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO>O\\ [2]CH-CH_3\end{matrix}\right.$, Kp. 275°, entsteht durch Reduction der Acetophenon-o-carbonsäure (S. 342) mit Natriumamalgam und durch Einwirkung von CH_3MgJ auf o-Phtalaldehydsäure (B. **38**, 3981); durch HJ und Phosphor wird es zu o-Aethylbenzoësäure reducirt. Aehnlich wird α-**Aethylphtalid**, F. 12°, Kp. 291°, erhalten (B. **29**, 2533; **32**, 960).

Dimethylphtalid, o-β-*Oxyisopropylbenzoësäurelacton* $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO\\ C(CH_3)_2\end{matrix}\right\rangle O$, F. 67°, Kp. 270°, bildet sich aus Phtalsäureanhydrid durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid (B. **37**, 735); analog wurden auch **Diaethyl-**, **Dipropyl-** und **Diisopropylphtalid**, F. 54°, 76° und 84° gewonnen (C. 1909 II, 525).

o-β-**Oxaethylprotocatechusäurelacton** $C_6H_2(OH)_2\left\{\begin{matrix}[1]CO.O\\ [2]CH_2.CH_2\end{matrix}\right.$ steht in naher Beziehung zu verschiedenen Alkaloïden wie *Corydalin*, *Berberin* u. a. (s. d.).

m-**Oxymethylbenzoësäure** ist nur in Form ihres Alkoholanhydrids $O[CH_2[3]C_6H_4COOH]_2$, F. 180°, bekannt, das aus dem m-**Cyanbenzylchlorid** $Cl.CH_2[3]C_6H_4CN$, F. 67°, Kp. 259°, dem Einwirkungsproduct von Chlor auf m-Tolunitril (S. 279) entsteht. ω-**Chlor-m-toluylsäure**, F. 135°. m-**Benzylamincarbonsäure** $NH_2.CH_2[3]C_6H_4.CO_2H$, F. 216°; m-**Cyanbenzylamin** $NH_2CH_2[3]C_6H_4CN$ s. B. **34**, 3367.

p-**Oxymethylbenzoësäure** $HO.CH_2[4]C_6H_4CO_2H$, F. 181°, entsteht 1. aus p-**Carbinolbromidbenzoësäure** $Br.CH_2[4]C_6H_4CO_2H$ (A. **162**, 342), 2. aus Terephtalaldehyd mit conc. Natronlauge (A. **231**, 372). p-**Cyanbenzylalkohol** $HOCH_2[4]C_6H_4CN$, F. 133°, aus p-**Cyanbenzylchlorid**, F. 79°, Kp. 263°, mit CO_3K_2. p-**Chlormethylbenzamid** $CH_2Cl[4]C_6H_4CONH_2$, F. 173°. p-**Chlormethylbenzoësäure** $CH_2Cl[4]C_6H_4CO_2H$, F. 199° (B. **24**, 2416). **Benzylamin-p-carbonsäure**, gelbe Schuppen, und **Diaethylbenzylamin-p-carbonsäure**, F. 150° s. B. **23**, 1060; A. **310**, 207; p-**Cyanbenzylamin** s. B. **34**, 3368.

p-**Chlormethylsalicylsäure** $ClCH_2[4]C_6H_3[1]OH[2]COOH$, F. 163°, aus Salicylsäure mit Formaldehyd und HCl (C. 1901 I, 1394).

m- und p-**Oxyisopropylbenzoësäure** $(CH_3)_2C(OH).C_6H_4CO_2H$, F. 123° und F. 155°, entstehen aus m-Cymol (A. **275**, 159) und aus p-Cymol, letztere auch aus Cuminsäure (S. 269) durch Oxydation mit MnO_4K. Die von der p-Säure sich ableitende 3-Amido-4-oxyisopropylbenzoësäure geht mit Carbonsäureanhydriden in sog. *Cumazonsäuren* (s. d.) über.

6. Aldehydsäuren. Die wichtigsten Vertreter der aromatischen Aldehydcarbonsäuren sind die o-Phtalaldehydsäure und die 5,6-Dimethoxy-o-phtalaldehydsäure oder Opiansäure. In den Phtalaldehydsäuren steht die Aldehydogruppe in γ-Stellung zur Carboxylgruppe. Wie die aliphatischen γ-Ketonsäuren, die Laevulinsäuren (s. Bd. I), bilden die Phtalaldehydsäuren Monoacetylderivate, deren Existenz und Verhalten mehr für die γ-Oxylactonformel (Liebermann, B. **19**, 765, 2288), als für die Carbonsäureformel solcher Säuren spricht:

$$\begin{array}{l}CH_2.CO_2H\\ |\\ CH_2CO.CH_3\end{array} \text{ oder } \begin{array}{l}CH_2{-}CO\\ |\qquad\quad >O\\ CH_2{-}C{-}OH\\ \qquad\ \ \diagdown CH_3\end{array} \qquad C_6H_4\begin{cases}[1]CO_2H\\ [2]CHO\end{cases} \text{ oder } C_6H_4\begin{cases}[1]CO\\ \qquad\ >O\\ [2]CH.OH\end{cases}$$

Laevulinsäure — o-Phtalaldehydsäure.

Von der Opiansäure sind zwei Reihen von Estern bekannt geworden, deren Verschiedenheit darauf zurückgeführt wird, dass die eine Reihe die Carbonsäureester, die andere Reihe die γ-Oxylactonester der Opiansäure darstellt.

Bemerkenswert ist das Verhalten der Oximanhydride der Phtalaldehydsäure und der Opiansäure, die sich beim Erwärmen unter beträchtlicher Wärmeabgabe in die entsprechenden Phtalimide (S. 345) umlagern, wobei die Phtalaldehydoximanhydridsäure zunächst in o-Cyanbenzoësäure übergeht, aus der beim Schmelzen das Phtalimid entsteht. Die Ermittelung der Verbrennungswärme von Opianoximsäureanhydrid und Hemipinimid hat gezeigt, dass die bei der Umlagerung des ersteren in das letztere frei werdende Wärmemenge von 52,6 Cal. für das g-Mol. die moleculare Umlagerungsenergie der Allozimmtsäure zu Zimmtsäure um das 10-fache, die der Maleïnsäure zu Fumarsäure um mehr als 8-fache übertrifft (B. **25**, 89).

o-**Phtalaldehydsäure** (Formeln s. o.), F. 97°, entsteht 1. aus Bromphtalid (s. u.) beim Erhitzen mit Wasser, 2. aus ω-Pentachlor-o-xylol und 3. aus Cyanbenzalchlorid durch Erhitzen mit Salzsäure (B. **20**, 3197). Am besten stellt man sie dar 4. durch Erhitzen der durch Oxydation von Naphtalin erhältlichen Phtalonsäure mit Bisulfitlösungen (B. **31**, 374). Durch Einwirkung von Hydrazin giebt die Phtalaldehydsäure: *Phtalazon* (s. d.) $C_6H_4\begin{cases}[1]CO{-}NH\\ [2]CH{=}\dot{N}\end{cases}$, F. 183°, mit Phenylhydrazin: *Phenylphtalazon*, F. 105° (B. **26**, 531), mit Hydroxylamin in wässeriger Lösung **Benzaldoxim-o-carbonsäure**, F. 120°, in alkoholischer Lösung **Benzaldoxim-o-carbonsäureanhydrid**, *Benzoorthoxazinon*, F. 145°; letzteres lagert sich bei 145° unter starker Selbsterwärmung (s. o.) in o-Cyanbenzoësäure um, die bei noch höherer Temperatur in *Phtalimid* übergeht (B. **26**, 3264):

$$C_6H_4\begin{cases}[1]COOH\\ [2]CH{=}NOH\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}[1]CO.O\\ [2]CH{:}\dot{N}\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}[1]COOH\\ [2]C{\equiv}N\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}[1]CO\\ [2]CO\end{cases}\!>NH.$$

Auch mit Benzoylhydrazin und β-Phenylhydroxylamin bildet Phtalaldehydsäure und Opiansäure zunächst Aldehydderivate (B **34**, 1017).

Methoxyphtalid, *Phtalaldehydsäuremethylaether*, F. 44°; **Aethoxyphtalid**, F. 66°, und **Amidophtalid**, *Phtalaldehydsäureamid*, entstehen durch Einwirkung von Methyl- oder Aethylalkohol und von Ammoniak auf **Bromphtalid** oder *Phtalaldehydsäurebromid*, F. 85°, das Product der Einwirkung von Bromdampf auf Phtalid bei 140°. **Acetylphtalaldehydsäure**, *Acetoxyphtalid*, entsteht durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phtalaldehydsäure. **Diphtalidaether** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO\\ [2]CH\end{matrix}\right.\!\!>O\;\; O\!<\!\begin{matrix}CO[1]\\ O-CH[2]\end{matrix}\!\left.\right\}C_6H_4$, F. 221°, aus o-Phtalaldehydsäure durch Erhitzen für sich auf 240—250° oder mit Bromphtalid (B. **31**, 371 Anm.). Gemäss der doppelten Formulirung der Phtalaldehydsäure (s. o.) sind für die vorstehenden Abkömmlinge derselben ebenfalls zwei Auffassungen möglich:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]COOCH_3\\ [2]CHO\end{matrix}\right. \quad C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CONH_2\\ [2]CHO\end{matrix}\right. \quad C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]COBr\\ [2]CHO\end{matrix}\right. \quad C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]COOCOCH_3\\ [2]CHO\end{matrix}\right.$$

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO>O\\ [2]CH-OCH_3\end{matrix}\right. \quad C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO>O\\ [2]CH-NH_2\end{matrix}\right. \quad C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO>O\\ [2]CHBr\end{matrix}\right. \quad C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO>O\\ [2]CH-OCOCH_3\end{matrix}\right.$$

Methoxyphtalid Amidophtalid Bromphtalid Acetoxyphtalid.

Für das Acetoxyphtalid und den Diphtalidaether ist die Auffassung als Carbonsäureanhydride sehr unwahrscheinlich. Besonders leicht, schon in der Kälte, reagiren sowohl die Phtalaldehyd- als die Opiansäure mit Aminen unter Wasseraustritt; die entstehenden Verbindungen sind teils schwer, teils leicht in Soda löslich, leiten sich daher teils von der Amidophtalid-, teils von der Imidoaldehydsäureformel ab (B. **29**, 174, 2030):

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO>O\\ [2]CH\;\; NHR\end{matrix}\right. \quad \text{und} \quad C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]COOH\\ [2]CH=NR.\end{matrix}\right.$$

Phtalaldehydchloride: **o-Phtalaldehydsäurepentachlorid**, *Pentachlor-o-xylol* $CHCl_2[2]C_6H_4CCl_3$, F. 53°, entsteht aus o-Xylol mit PCl_5 bei 140°. **o-Cyanbenzalchlorid**, *o-Phtalaldehydchloridsäurenitril* $CHCl_2[2]C_6H_4CN$, Kp. 260°, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf kochendes o-Cyantoluol (B. **20**, 3197); mit Hydroxylamin erhält man daraus aus zunächst gebildetem o-Cyanbenzaldoxim *o-Cyanbenzamid* (B. **40**, 2709).

Noropiansäure, *5,6-Dioxyphtalaldehydsäure* $(HO)_2C_6H_2(CHO)COOH$, F. 171°, entsteht neben Isovanillin (S. 316) und CO_2 beim Erhitzen von Opiansäure mit Jodwasserstoffsäure. Sie wird durch Eisenchlorid blaugrün gefärbt.

Opiansäure, *5,6-Dimethoxyphtalaldehydsäure* $(CH_3O)_2[5,6]C_6H_2[2](CHO)CO_2H$, F. 150°, entsteht durch Oxydation von Narcotin mit verdünnter Schwefelsäure und MnO_2 (1842 Wöhler und Liebig, A. **44**, 126). Durch Reduction geht sie in Mekonin (S. 339) über. Beim Eindampfen mit Kalilauge verwandelt sie sich teils in Mekonin, teils in Hemipinsäure, wie Benzaldehyd in Benzylalkohol und Benzoësäure. Durch Oxydation geht sie in Hemipinsäure (S. 347) über. Beim Erhitzen mit Salzsäure giebt sie zunächst: **5-Methoxy-6-oxyphtalaldehydsäure**, *Methylnoropiansäure* $(CH_3O)[5](HO)[6]C_6H_2(CHO)CO_2H$, F. 154° (B. **30**, 691), und bei stärkerem Erhitzen Isovanillin (S. 316) und CO_2. Conc. Schwefelsäure verwandelt die Opiansäure in *Rufiopin* (s. d.), ein Tetraoxyanthrachinonderivat.

Gegen Hydrazin, Phenylhydrazin und Hydroxylamin u. s. w. verhält sich Opiansäure wie Phtalaldehydsäure (S. 340). **Dimethoxyphtalazon**, *Opiazon*, F. 162°, wasserfrei (B. **27**, 1418). **Phenylopiazon**, F. 175° (B. **19**, 2518). **Opianoximsäure**, F. 82°, geht beim Kochen ihrer wässerigen Lösung in **Opianoximsäureanhydrid**, F. 114°, über, das sich beim Erhitzen für sich oder auch beim Kochen der alkoholischen Lösung in Hemipinsäureimid (S. 348) umlagert (B. **24**, 3264).

Ester. Die Opiansäure bildet zwei Reihen von Alkylestern, entsprechend der Carbonsäure- und der γ-Oxylactonformel der Opiansäure (s. S. 340). Die einen, die wahren Carbonsäureester, sind beständig gegen Wasser. Sie entstehen aus dem Silbersalz mit Jodalkyl, aus dem Opiansäurechlorid und Alkoholen und durch Esterificirung der Opiansäure mit Diazomethan; sie zeigen die typischen Aldehydreactionen (B. **29**, R. 507). Die anderen, die γ-Oxylacton- oder ψ-Ester, entstehen durch Kochen der Opiansäure mit Alkoholen: **Opiansäuremethylester** $(CH_3O)_2C_6H_2(CHO)CO_2CH_3$, F. 82°, Kp.$_{51}$ 233°. **Aethylester**, F. 64°. **Opiansäure-ψ-methylester**, F. 103°, Kp.$_{52}$ 238°, **ψ-Aethylester**, F. 92° (B. **25**, R. 907; **26**. R. 700).

Acetylopiansäure, F. 120° (B. **19**, 2288).

3-**Nitroopiansäure**, F. 166°, hat in wässeriger Lösung eine abnorm kleine Affinitätskonstante und entspricht daher wahrscheinlich der »Oxylacton«-Form (S. 340) (B. **36**, 1541); Methylester, F. 78°; ψ-Methylester, F. 182° (C. 1904 I, 163); durch Reduction wird sie in **Dimethoxyanthranilcarbonsäure**, *Azoopiansäure* $(CH_3O)_2C_6H(COOH)\begin{cases}N\text{—}\\ \dot{C}H\end{cases}\!\!>O$ (vgl. Anthranil S. 295) übergeführt, mit Aceton und Natronlauge condensirt sie sich zu **Acetonylnitromekonin** $(CH_3O)_2C_6H(NO_2)\begin{cases}CH(CH_2COCH_3)\\ CO\end{cases}\!\!>O$, F. 175°, und *Opianindigo* (B. **36**, 2208).

Pseudoopiansäure $(CH_3O)_2[3,4]C_6H_2[2](CHO)CO_2H$, F. 121°, entsteht aus Berberal, einem Oxydationsproduct des Alkaloïdes *Berberin* (s. d.) durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure neben Amidoaethylpiperonylcarbonsäureanhydrid (B. **24**, R. 158). Oxim, F. 124°, lagert sich beim Erhitzen um in Hemipinsäureimid (B. **24**, 3266).

m-**Aldehydo-benzoësäure**, *Isophtalaldehydsäure* $CHO[3]C_6H_4CO_2H$, F. 165°. m-**Cyanbenzaldehyd**, F. 80°. m-**Cyanbenzalchlorid**, Kp. 274° (B. **24**, 2416).

p-**Aldehydobenzoësäure**, *Terephtalaldehydsäure* $CHO[4]C_6H_4CO_2H$, F. 285°. p-**Cyanbenzaldehyd**, F. 97°. p-**Cyanbenzalchlorid**, Kp. 275° (B. **24**, 2422).

Mono- und Dioxyaldehydosäuren wurden mit Chloroform und Alkalilauge aus Mono- und Dioxycarbonsäuren erhalten (B. **12**, 1334; **16**, 2182); ähnlich wird aus Anthranilsäure mit Chloroform und Alkali eine **Aldehydo-o-amidobenzoësäure** erhalten (C. 1900 I, 812).

7. Ketoncarbonsäuren. Von den aromatischen Monocarbonsäuren mit Keto- und Carboxylgruppen in verschiedenen Seitenketten ist die o-Acetophenoncarbonsäure die wichtigste. Bei ihr ermöglicht die γ-Stellung von Keto- und Carboxylgruppe ähnliche Reactionen, wie sie die o-Phtalaldehydsäure (S. 340) zeigt. Auch für die o-Acetophenoncarbonsäure kommt daher neben der Carboxylformel die γ-Oxylactonformel in Betracht. Ihre Acetylverbindung ist als Acetyl-γ-oxylacton aufzufassen:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]COOH\\ [2]COCH_3\end{cases} \quad \text{oder} \quad C_6H_4\begin{cases}[1]CO>O\\ [2]C(OH)CH_3\end{cases} \quad C_6H_4\begin{cases}[1]CO>O\\ [2]C(OCOCH_3)CH_3.\end{cases}$$

o-**Acetophenoncarbonsäure**, o-*Acetylbenzoësäure*, F. 115°, ist isomer mit Benzoylessigsäure (S. 377) und Tolylglyoxylsäure (S. 376). Sie schmeckt süss und entsteht beim Kochen von Benzoylessig-o-carbonsäure mit Wasser (B. **26**, 705; **29**, 2533). Acetylverbindung, F. 70° (B. **14**, 921). Die Säure giebt mit Hydrazin ein Methylphtalazon, F. 222°, Kp. 247° (B. **26**, 705), mit Phenylhydrazin ein Methyl-n-phenylphtalazon, F. 102° (B. **18**, 803), ihr Aethylester mit Hydroxylamin ein Oximanhydrid, F. 158° (B. **16**, 1995).

Verschiedene homologe o-Acidylbenzoësäuren sind durch Erwärmen mit Kalilauge aus ihren Anhydriden, den Alkylidenphtaliden, gewonnen

worden, die durch Condensation von Phtalanhydrid mit Fettsäuren unter H_2O- und CO_2-Austritt entstehen: **o-Propiophenoncarbonsäure**, **o-Butyrophenoncarbonsäure** und **o-Isovalerophenoncarbonsäure**, F. 92°, 89° und 88° (B. **29**, 1437; **32**, 959).

p-Acetophenoncarbonsäure, F. 200°, entsteht durch Oxydation von p-β-Oxyisopropylbenzoësäure (A. **219**, 260). **p-Cyanacetophenon**, F. 60°, aus p-Amidoacetophenon (B. **20**, 2955).

Methylbenzylketon-o-carbonsäure $COOH[2]C_6H_4CH_2COCH_3$, F. 119°, wird aus Methylisocumarin (s. d.) durch Kochen mit Alkalien gewonnen (B. **32**, 965).

Benzylaceton-o-carbonsäure $COOH[2]C_6H_4[1]CH_2.CH_2COCH_3$, F. 114°, s. B. **40**, 189.

Polycarbonsäuren. Bei jeder Gruppe dieser Säuren sind drei Arten zu unterscheiden, solche, bei denen alle Carboxylgruppen unmittelbar am Benzolkern stehen, solche, bei denen die Carboxylgruppen teils am Kern, teils in den Seitenketten sich befinden, und solche, bei denen die Carboxylgruppen sämmtlich in den Seitenketten enthalten sind, z. B.:

$C_6H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$ Phtalsäuren, $C_6H_4\begin{cases}CH_2CO_2H\\CO_2H\end{cases}$ Homophtalsäuren, $C_6H_4\begin{cases}CH_2CO_2H\\CH_2CO_2H\end{cases}$ Phenylendiessigsäuren.

8. Dicarbonsäuren. a) **Phtalsäuren** sind die letzten Oxydationsproducte aller Benzolderivate, bei denen zwei am Kern stehende Wasserstoffatome durch kohlenstoffhaltige Seitenketten ersetzt sind. Sie sind daher für die Ermittelung der Stellung dieser beiden Seitenketten am Benzolkern von hervorragender Bedeutung (S. 35). Ebenso sind ihre Wasserstoffadditionsproducte, die *Hydrophtalsäuren* (s. d.) theoretisch wichtige Verbindungen. Wiederum ist die o-Phtalsäure ausgezeichnet vor der m- und p-Verbindung durch die Fähigkeit, ein Anhydrid und andere cyclische Verbindungen zu bilden. Ausser der Dicarboxylformel ist für sie auch die γ-Dioxylactonformel in Betracht gezogen worden (vgl. Bd. I: Olefindicarbonsäuren). Sie findet zur Herstellung der *Phtaleïn*farbstoffe und als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Anthranilsäure eine wichtige technische Verwendung. Die Phtalsäuren stehen zu den Phtalylalkoholen, Phtalaldehyden, Oxymethylbenzoësäuren und Phtalaldehydsäuren in demselben Verhältnis wie die Oxalsäure zu dem Aethylenglycol, Glyoxal, Glycolsäure und Glyoxalsäure:

CH_2OH $\dot{C}H_2OH$	CHO ĊHO	COOH $\dot{C}H_2OH$	COOH ĊHO	COOH ĊOOH
Glycol	Glyoxal	Glycolsäure	Glyoxalsäure	Oxalsäure
$C_6H_4\begin{cases}CH_2OH\\CH_2OH\end{cases}$	$C_6H_4\begin{cases}CHO\\CHO\end{cases}$	$C_6H_4\begin{cases}COOH\\CH_2OH\end{cases}$	$C_6H_4\begin{cases}COOH\\CHO\end{cases}$	$C_6H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$
Phtalyl-alkohole	Phtal-aldehyde	Oxymethyl-benzoësäuren	Phtalaldehyd-säuren	Phtalsäuren.

Phtalsäure, *Benzol-o-dicarbonsäure* $C_6H_4\begin{cases}[1]COOH\\[2]COOH\end{cases}$, $C_6H_4\begin{cases}C(OH)_2\\CO\end{cases}\!\!>O$ (A. **269**, 155) schmilzt rasch erhitzt bei 213°, dabei in Anhydrid und Wasser zerfallend. Sie entsteht aus Naphtalin durch Oxydation mit Salpetersäure, Permanganaten (B. **36**, 1805) oder am besten mit conc. Schwefelsäure und Quecksilbersulfat (D. R.-P. 91202) und wird tech-

nisch in grossen Mengen dargestellt. Aus den Naphtolen entsteht Phtalsäure neben Benzoësäure beim Erhitzen mit Natronlauge und Kupferoxyd auf 240—260° (C. 1903 I, 857). Phtalsäure entsteht ferner durch Oxydation von Orthoxylol und Orthotoluylsäure sowie Diphensäure mit Chamäleonlösung oder verdünnter Salpetersäure, von Alizarin und Purpurin mit Salpetersäure oder mit MnO_2 und Schwefelsäure; ferner in geringer Menge auch durch Oxydation von Benzol (S. 45) und Benzoësäure. Da sie durch verdünnte Chromsäuremischung leicht zu CO_2 verbrannt wird, kann sie nicht mittelst dieses Oxydationsmittels erhalten werden (S. 264). Synthetisch entsteht sie aus o-Nitrobenzoësäure durch Ueberführung in o-Cyanbenzoësäure (S. 346) und Kochen mit Alkalien.

Geschichte. Die Phtalsäure wurde 1836 durch Oxydation von Naphtalintetrachlorid von Laurent zuerst erhalten, der sie für ein Naphtalinderivat hielt und Naphtalinsäure nannte (A. **19**, 38). Nachdem Marignac die richtige Formel $C_8H_6O_4$ ermittelt hatte (A. **38**, 13), woraus hervorging, dass die Säure kein Naphtalinderivat mehr sein konnte, nannte Laurent die Säure nunmehr Phtalinsäure (A. **41**, 107).

Beim Erhitzen mit viel Kalihydrat zerfällt die Phtalsäure in Benzol und $2CO_2$. Erhitzt man das Kalksalz mit 1 Mol. Kalkhydrat auf 300° bis 350°, so wird nur $1CO_2$ abgespalten und es entsteht benzoësaures Calcium. Durch Einwirkung von Natriumamalgam wird die Phtalsäure in Di-, Tetra- und Hexahydrophtalsäuren übergeführt.

Ester. Da die Untersuchung des Phtalylchlorides für diesen Körper eine Lactonformel, bei der die beiden Chloratome an demselben Kohlenstoffatom stehen, nahe legten, so suchte man nach zwei Reihen von Estern. Allein sowohl aus dem Silbersalz mit Jodalkylen, als aus dem Chlorid mit Alkoholen entstanden dieselben Ester (A. **238**, 318). **Methylester**, Kp. 280°, **Aethylester**, Kp. 288° (B. **16**, 860). Diese Ester condensiren sich mit Essigester, Aceton und ähnlichen Verbindungen bei Gegenwart von Natriumaethylat zu *Diketohydrinden*derivaten (s. d.), **Phenylester**, F. 70° (B. **7**, 705; **28**, 108). **Aethylestersäure**, schweres Oel.

Chloride. **Aethylestersäurechlorid**, zersetzliches Oel, aus der Aethylestersäure mit PCl_3 (B. **20**, 1011).

Phtalylchlorid $C_6H_4\begin{cases}[1]COCl\\ [2]COCl\end{cases}$ oder $C_6H_4\begin{cases}[1]CO\\ [2]CCl_2\end{cases}\!\!>O$, F. 0°, Kp. 275°, wird aus dem Anhydrid durch mehrstündiges Erhitzen mit der aequimolecularen Menge PCl_5 auf 200° erhalten (A. **238**, 329; C. 1907 II, 393). Für die sym. Formel spricht der Uebergang des Phtalylchlorids mit Eisessig und Natriumamalgam in o-Phtalylalkohol (S. 334). Mit der asym. Formel lässt sich die Umwandlung mit Zink und Essigsäure in Phtalid (S. 337), Diphtalyl $C_6H_4\begin{cases}CO>O\ O<CO\\ C{=\!=}C\end{cases}C_6H_4$ und Hydrodiphtalyl, mit Benzol und Aluminiumchlorid in Phtalophenon oder Diphenylphtalid voraussehen (vgl. o-Sulfobenzoësäuredichlorid S. 304). Mit Thiophenolblei setzt sich das Phtalylchlorid zu Bithiophenylphtalid $C_6H_4\begin{cases}C(SC_6H_5)_2\\ CO\end{cases}\!\!>O$, F. 85°, um; dieses wird durch Permanganat zu **Biphenylsulfonphtalid**, F. 194°, oxydirt, das auch direct aus Phtalylchlorid mit benzolsulfinsaurem Natron entsteht (J. pr. Ch. [2] **66**, 345).

Phtalylentetrachloride. Durch Einwirkung von PCl_5 auf Phtalylchlorid entstanden zwei **Phtalylentetrachloride**, F. 88° und 47°, die sich

nicht ineinander verwandeln liessen, deren Krystalle gemessen sind, die beide Phtalsäure geben und für welche die beiden Formeln $C_6H_4\begin{cases}CCl_3\\COCl\end{cases}$ und $C_6H_4\begin{cases}CCl_2\\CCl_2\end{cases}\!\!>O$ gelten. Nur aus der unsymmetrischen Phtalylchloridformel wird die Entstehung beider Chloride verständlich (B. **19**, 1188). Das bei 88° schmelzende Chlorid entsteht auch aus Phtalidchlorid (S. 249) mit PCl_5, eine Reaction, welche für die unsymmetrische Formel spricht, ebenso wie die Ueberführung in Diphenylanthron (s. d.) durch Condensation mit Benzol mittelst Al_2Cl_6 oder conc. SO_4H_2 (B. **28**, R. 772).

Phtalsäureanhydrid $C_6H_4\begin{cases}[1]CO\\[2]CO\end{cases}\!\!>O$, F. 128°, Kp. 284°, sublimirt leicht in langen Nadeln. Es entsteht aus der Phtalsäure beim Schmelzen, oder beim Erwärmen mit Acetylchlorid (B. **10**, 326). Das Phtalsäureanhydrid bildet eben so leicht wie der Benzaldehyd (S. 249) Condensationsproducte: es wird mit Essigsäure zu Phtalylessigsäure condensirt, in ähnlicher Weise entstehen mit Malonsäureester und Acetessigsäureester, mit den homologen Fettsäuren bei höherer Temperatur unter gleichzeitiger CO_2-Abspaltung Alkylidenphtalide; mit Phtalid condensirt es sich zu Diphtalyl, mit Phenolen zu den sog. Phtaleïnen, einer Gruppe von Triphenylmethanfarbstoffen, zu denen einige prachtvoll fluorescirende Verbindungen gehören. **Thiophtalsäureanhydrid** $C_6H_4(CO)_2S$, F. 114°, Kp. 284° (B. **17**, 1176).

Phtalmonopersäure $C_6H_4(COOH)COOOH$, F. 110° unter Umwandlung in Phtalsäure, und **Peroxydphtalsäure** $(COOH.C_6H_4.CO)_2O_2$, F. 156° u. Z., entstehen durch Schütteln von Phtalylsäureanhydrid mit alkalischer Wasserstoffsuperoxydlösung; erstere ist leicht, letztere schwer löslich in Wasser. **Peroxydphtalsäurediaethylester** $O_2(CO.C_6H_4COOC_2H_5)_2$, F. 59°, aus Phtalaethylesterchlorid mit alkal. H_2O_2. **Phtalylsuperoxyd** $C_6H_4(CO_2)_2$, F. 133° u. Z., verpufft beim Ueberhitzen, entsteht aus Phtalylchlorid mit Natriumsuperoxydhydrat, ist unlöslich in allen Lösungsmitteln und giebt beim Behandeln mit 1 Mol. kalter Natronlauge Phtalmonopersäure (B. **34**, 762).

Phtalaminsäure $C_6H_4\begin{cases}[1]COOH\\[2]CONH_2\end{cases}$ oder $C_6H_4\begin{cases}[1]C(NH_2)(OH)\\[2]CO\end{cases}\!\!>O$, F. 148°, aus Anhydrid und Ammoniak und aus Phtalimid mit Barytwasser (B. **19**, 1402). **Anilsäure**, F. 192°. **Phtalsrediamid** $C_6H_4\begin{cases}[1]CONH_2\\[2]CONH_2\end{cases}$ oder $C_6H_4\begin{cases}[1]C(NH_2)_2\\[2]CO\end{cases}\!\!>O$ schmilzt bei 140—160°, indem es in Phtalimid übergeht. Es entsteht aus Ester oder Chlorid mit Ammoniak (B. **19**, 1399; **21**, R. 612; **24**, R. 320; **25**, R. 911; C. 1903 II, 432).

Phtalimid $C_6H_4\begin{cases}[1]CO\\[2]CO\end{cases}\!\!>NH$ oder $C_6H_4\begin{cases}[1]C(=NH)\\[2]CO\end{cases}\!\!>O$, F. 238°. Es entsteht aus Phtalylchlorid oder Phtalsäureanhydrid mit Ammoniakgas, durch Erhitzen von Phtalsäure mit Rhodanammonium (B. **19**, 2283), aus Phtalamid und durch intramoleculare Atomverschiebung aus o-Cyanbenzoësäure (S. 346). Mit alkoholischem Kali bildet es **Phtalimidkalium** $C_6H_4(CO)_2NK$, aus dem durch doppelten Austausch Salze der Schwermetalle erhalten werden können. Das Phtalimidkalium setzt sich leicht mit organischen Halogenverbindungen um und dient zur Darstellung zahlreicher Amine verschiedenster Art. Während auf diese Weise mit Halogenalkylen symmetrische Alkylimide der Formel $C_6H_4(CO)_2NR$ erhalten werden, z. B. s-**Methyl-** und **Benzylphtalimid**, F. 132° und 115°, werden aus den Phtalalkylaminsäuren mit Acetylchlorid unsym. Alkylimide der Formel $C_6H_4\begin{cases}C:(NR)\\CO\end{cases}\!\!>O$, gebildet: as-**Methyl-** und **Benzylphtalimid**, F. 78° und 81° (B. **27**, R. 737).

Beim Bromiren von s-Methylphtalimid erhält man **Brommethylphtalimid** $C_6H_4(CO)_2NCH_2Br$, F. 150°; dieses geht beim Behandeln mit Wasser in **Oxymethylphtalimid** $C_6H_4(CO)_2N.CH_2OH$, F. 142°, über, das man auch durch Vereinigung von Phtalimid mit Formaldehyd bei 100° gewinnen kann und das sehr leicht wieder in diese Componenten zerfällt; durch Condensation mit Benzolen mittelst conc. Schwefelsäure erhält man aus dem Oxymethylphtalimid Benzylphtalimide (C. 1902 II, 1164). Aus Aethylphtalimid mit Alkylmagnesiumhaloïden entstehen Producte der Formel $C_6H_4\begin{cases}CO\text{——}\\C(OH)Alk\end{cases}\!\!>NC_2H_5$ (B. **37**, 385).

Durch Reduction geht Phtalimid in Phtalimidin (S. 338), mit Brom und Alkalilauge in *Anthranilsäure* (S. 293) über. Das bei letzterer Reaction als Zwischenproduct anzunehmende **Bromylphtalimid** $C_6H_4(CO)_2NBr$, F. 206° bis 207°, erhält man aus Phtalimidnatrium mit 1 Mol. Brom in wässeriger Lösung bei 0°; **Chlorylphtalimid** $C_6H_4(CO)_2NCl$, F. 183—185°, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf mit Wasser aufgeschlämmtes Phtalimid (C. 1903 I, 744). Mit Natriumalkoholaten geben diese Verbindungen zunächst *Carboxalkylanthranilsäureester* (S. 296; B. **33**, 21).

s-Phtalanil $C_6H_4(CO)_2NC_6H_5$, F. 208°, aus Phtalsäure und Anilin; **as-Phtalanil** $C_6H_4\begin{cases}C(NC_6H_5)\\CO\text{———}\end{cases}\!\!>O$, F. 116°, entsteht aus Phtalanilsäure mit Acetylchlorid (B. **32**, 1991; **36**, 996; C. 1903 II, 432). **Phtalylphenylhydrazid** $C_6H_5(CONHNHC_6H_5)_2$, F. 161°. **Phtalylhydrazin** $C_6H_4(CONH)_2$ aus Phtalsäureanhydrid und Hydrazinhydrat, sublimirt bei 200°; ein isomeres Phtalhydrazin wird aus Phtalimid und Hydrazin erhalten (B. **28**, R. 429; **29**, R. 987). **α-Phtalylphenylhydrazin** $C_6H_4(CO)_2N.NHC_6H_5$, F. 178°. **β-Phtalylphenylhydrazin** $C_6H_4\begin{cases}CONH\\CONC_6H_5\end{cases}$, F. 210° (B. **19**, R. 303; **20**, R. 255). **Phtalylhydroxylaminsäure** $C_6H_4(COOH)C(OH)NHOH$, F. 220° u. Z., aus Phtalsäureanhydrid und Hydroxylamin in der Kälte, geht beim Erwärmen der Lösung in **Phtalylhydroxylamin** $C_6H_4(CO)_2NOH$, F. 230°, über; beide Körper werden durch Behandlung mit Alkali in Anthranilsäure umgelagert (C. 1902 I, 1083; II, 1286, 1439).

Phtalylglycocoll $C_6H_4(CO)_2NCH_2CO_2H$, F. 192°, entsteht durch Eintragen von Glycocoll in geschmolzenes Phtalsäureanhydrid; der Ester wird durch Natriumaethylat in den isomeren *Oxyisocarbostyrilcarbonsäureester* (s. d.) umgelagert (B. **33**, 981; **40**, 4409); Chlorid, F. 85°, zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in CO und Chlormethylphtalimid $C_6H_4(CO)_2N.CH_2Cl$. **Phtalylalanin** $C_6H_4(CO)_2N.CH(CH_3)CO_2H$, F. 162°; Chlorid, F. 73°. **β-Phtalimidopropionsäure** $C_6H_4(CO)_2N.CH_2.CH_2CO_2H$, F. 151°; Chlorid, F. 108° (B. **38**, 633; **41**, 242).

Nitrile der Phtalsäure: o-**Cyanbenzoësäure**, entsteht bei der Behandlung von Anthranilsäure mit salpetriger Säure und Kupfercyanür. Sie lagert sich beim Erwärmen in das isomere Phtalimid um (B. **18**, 1496; **19**, 2283; **25**, R. 910). o-**Cyanbenzoësäureester**, F. 70° (B. **19**, 1491). o-**Cyanbenzotrichlorid** $CN[2]C_6H_4CCl_3$, F. 94°, Kp. 280°, aus o-Tolunitril (B. **20**, 3199). o-**Cyanbenzamid**, o-*Phtalonitrilamid*, entsteht neben anderen Producten beim kurzen Erhitzen von Phtalamid mit Essigsäureanhydrid, sowie durch Umsetzung von o-Cyanbenzalchlorid mit Hydroxylamin (S. 341). Beim Erhitzen über seinen Schmp. (173°) geht es in das isomere Imidophtalimid, beim Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in o-Phtalonitril über (B. **40**, 2709). o-**Phtalonitril** $C_6H_4[1,2](CN)_2$, F. 141°, entsteht ferner aus o-Amidobenzonitril mittelst der Diazoverbindung (B. **29**, 630).

Substituirte o-Phtalsäuren werden teils durch directe Substitution der Phtalsäure, teils aus substituirten Naphtalinen und Toluylsäuren durch Oxydation erhalten.

Sämtliche Mono- und Dichlorphtalsäuren sind bekannt.

	F.	Kp.	
4-**Chlorphtalsäureanhydrid** . .	F. 98°	Kp. 297°	
3-**Chlorphtalsäureanhydrid** . .	» 122°	» 313°	
4,5-**Dichlorphtalsäureanhydrid** .	» 186°	» 313°	(B. **42**, 3532).
3,4-**Dichlorphtalsäureanhydrid** .	» 121°	» 329°	(B. **42**, 3532).
3,6-**Dichlorphtalsäureanhydrid** .	» 191°	» 339°	(B. **42**, 3532).
3,5-**Dichlorphtalsäureanhydrid** .	» 89°	. . . .	(C. 1903 I, 140).
3,4,6-**Trichlorphtalsäureanhydrid** .	» 148°	. . . .	(B. **34**, 2107).
Tetrachlorphtalsäureanhydrid	» 250°	. . . .	(A. **149**, 18).

Die Mono-, Tri- und Tetrachlorphtalsäuren sind durch Oxydation aus den entsprechenden chlorirten o-Toluylsäuren oder Naphtalinen gewonnen. 4,5-, 3,4- und 3,6-Dichlorphtalsäure entstehen nebeneinander durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Phtalsäureanhydrid in rauchender Schwefelsäure, die 3,5-Säure in geringer Menge bei der Einwirkung von PCl_5 auf Dimethyldihydroresorcin (s. d.).

4,5-**Dibromphtalsäure**, F. 135°, Anhydrid, F. 214°, aus Phtalsäureanhydrid mit Brom in conc. Schwefelsäure, oder durch Oxydation von Dibromnaphtalin mit Salpetersäure, giebt beim Kochen mit Kalilauge 4,5-Dioxyphtalsäure (B. **34**, 2741; C. 1907 I, 1119).

3- und 4-**Jod-o-phtalsäure**, F. 206° und 182° (B. **29**, 1575, R. 972). **Tetrajod-o-phtalsäure**, F. 324—327° (B. **29**, 1634).

3- und 4-**Nitro-o-phtalsäure**, F. 219° und 161°, entstehen nebeneinander beim Nitriren der Phtalsäure; Anhydride, F. 164° und 114°, **Imide**, F. 216° und 202°. 3-**Nitrophtalylchlorid**, F. 77° (B. **34**, 3735, 4351; C. 1902 II, 359; 1903 II, 430). Ueber Bildung von 3-**Nitrophtalestersäuren**, α- F. 144°, β- F. 157°, und deren Verhältnis zur V. Meyer'schen Veresterungsregel (S. 271) s. B. **35**, 3857. Durch Reduction der Nitrophtalsäuren erhält man 3- und 4-**Amidophtalsäure** (B. **36**, 2494).

Sulfo-o-phtalsäure wird durch Erhitzen von Naphtolen, Naphtylaminen und Naphtalinsulfosäuren mit conc. Schwefelsäure und Quecksilber auf 220° bis 300° erhalten (B. **29**, 2806).

Oxy-o-phtalsäuren. Die Oxy-o-phtalsäuren sind durch die Schmelzpunkte ihrer Anhydride gekennzeichnet, in die sie beim Erhitzen übergehen.

3-**Oxy-o-phtalsäureanhydrid**, F. 147° (B. **16**, 1965). **Dinitro**-3-**oxy-o-phtalsäure** ist die sog. Juglonsäure, die auch aus Juglon, einem Naphtalinderivat, mit Salpetersäure entsteht (B. **19**, 168; C. 1907 I, 1120). 4-**Oxy-o-phtalsäureanhydrid**, F. 165° (A. **233**, 232). p-**Dioxy-o-phtalonitril**, o-*Dicyanhydrochinon* $(HO)_2[3,6]C_6H_2[1,2](CN)_2 + 2H_2O$ entsteht aus Chinon mit nascirender Blausäure (S. 223); es geht beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure in **Dioxyphtalimid** $C_6H_2(OH)_2(CO)_2NH$ über, das beim Kochen mit Salzsäure unter CO_2-Abspaltung p-Dioxybenzoësäure liefert (B. **33**, 675; A. **349**, 45).

Norhemipinsäure-, 3,4-**Dioxyphtalsäureanhydrid**, F. 238°, entsteht aus 3,4-**Dichlormethoxyphtalsäureanhydrid** $(ClCH_2O)_2C_6H_2(CO)_2O$, F. 155°, dem Einwirkungsproduct von PCl_5 bei 180° auf Hemipinsäure, durch Erwärmen mit Wasser. **Hemipinsäureanhydrid**, 3,4-**Dimethoxyphtalsäureanhydrid**, F. 167°, die Säure entsteht neben Opiansäure und Mekonin bei der Oxydation von *Narcotin*, auch neben Mekonin beim Schmelzen von Opiansäure mit Kali:

$$(CH_3O)_2C_6H_2\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} \longleftarrow (CH_3O)_2C_6H_2\begin{cases}COOH\\CHO\end{cases} \longrightarrow (CH_3O)_2C_6H_2\begin{cases}CO\\CH_2\end{cases}\!\!>O$$

Hemipinsäure — Opiansäure (S. 341) — Mekonin (S. 339).

Ueber Hemipinestersäuren, Hemipinamidosäuren und Hemipinimide etc. s. B. **29**, R. 96; M. **18**, 589; C. 1903 II, 492.

6-**Amidohemipinsäure** entsteht durch Kochen mit Barytwasser aus der sog. **Azoopiansäure** oder 2,3-**Dimethoxy**-5,6-**anthranilcarbonsäure** (S. 342).

Normetahemipinsäureanhydrid, 4,5-*Dioxyphtalsäureanhydrid*, F. 247°. **Metahemipinsäureanhydrid**, F. 175°. Die **Metahemipinsäure** oder 4,5-**Dimethoxy**-o-**phtalsäure** wurde beim Abbau des *Papaverins* (s. d.) erhalten (B. **24**, R. 902). Methylenmetahemipinaethersäure $(CH_2O_2)C_6H_2(COOH)_2$ ist die **Hydrastsäure**, welche durch Oxydation von *Hydrastinin* entsteht. Durch Oxydation von *Cotarnin* entsteht **Cotarnsäure** oder Methylenmethylaether-3,4,5-trioxy-o-phtalsäure $(CH_2O_2)(CH_3O)C_6H(COOH)_2$.

Isophtalsäure, Benzol-m-dicarbonsäure $C_6H_4\begin{cases}[1]CO_2H\\ [3]CO_2H\end{cases}$, schmilzt über 300° und sublimirt; sie entsteht durch Oxydation von m-Xylol (S. 58) und m-Toluylsäure mit Chromsäuremischung oder Permanganat (B. **36**, 1798); aus m-Phtalylalkoholaethylaether, dem Umwandlungsproduct von m-Xylylenbromid (S. 334) mit alkoholischem Kali, durch weitere Oxydation (B. **21**, 47); aus m-Dicyanbenzol und m-Cyanbenzoësäure (s. u.). Die beiden letzten Bildungsweisen vermitteln Kernsynthesen aus den entsprechenden Amidoverbindungen, dem m-Phenylendiamin und der m-Amidobenzoësäure. Die Isophtalsäure wird auch aus m-sulfo- und m-brombenzoësaurem und aus benzoësaurem Kalium durch Schmelzen mit Natriumformiat erhalten, in den beiden letzteren Fällen neben Terephtalsäure, ferner aus m-Dibrombenzol mit Natriumamalgam und Chlorkohlensäureester. Sie entsteht auch beim Erhitzen von Hydropyromellith- und Hydroprehnitsäure (S. 353).

Sie löst sich in 460 T. kochenden und 7800 T. kalten Wassers. Sie bildet kein Anhydrid, durch Reduction geht sie in Tetrahydroisophtalsäure über. Ihr Baryumsalz $C_6H_4(CO_2)_2Ba+6H_2O$ (A. **260**, 30) ist in Wasser leicht löslich (Unterschied von Phtalsäure und Terephtalsäure). Dimethylester, F. 64°. Dichlorid, F. 41°, Kp. 276°, Dihydrazid, F. 220°, giebt mit salpetriger Säure: Isophtalazid $C_6H_4(CON_3)_2$, F. 56°, das beim Kochen mit Alkohol in m-Phenylenurethan $C_6H_4(NHCO_2C_2H_5)_2$ umgewandelt wird (B. **29**, R. 987).

m-**Cyanbenzoësäure**, F. 217° (B. **20**, 524). m-**Dicyanbenzol**, F. 158° (B. **17**, 1430).

Substituirte Isophtalsäuren. Die 5-**Chlor**-, 5-**Jod**-, 5-**Amido-isophtalsäure** können von der 5-Nitroisophtalsäure ausgehend bereitet werden. Beim Nitriren und Sulfuriren entstehen aus Isophtalsäure die 5-**Nitro**- und die 5-**Sulfo-isophtalsäure** (vgl. Benzoësäure S. 291, 304). Die 4-**Brom**-, 4-**Jod**-, 4-**Amido**- und 4-**Sulfoisophtalsäure** wurden durch Oxydation entsprechender Toluylsäuren erhalten (B. **14**, 2278; **24**, 3778; **25**, 2795; **28**, 84). 2-**Nitro**- und 2-**Amidoisophtalsäure** entstehen aus dem 2-Nitro-m-xylol (B. **39**, 73). 4-**Chlorisophtalsäure**, F. 294°, 4-**Acetamidoisophtalsäure**, F. 289°, und 4,6-**Diamidoisophtalsäure** werden auch aus Chlor-, Acetamido- und Diacetamido-m-xylol durch Oxydation mit Permanganaten erhalten (B. **36**, 1799, 1803; C. 1909 II, 1234). **Tetrachlor-, Tetrabrom-, Tetrajodisophtalsäure** schmelzen bei 181°, 290°, 310° (B. **29**, 1632). **Tetraamidoisophtalsäure** $C_6(NH_2)_4(COOH)_2$ ist von der Isopurpursäure ausgehend gewonnen worden, welche wahrscheinlich als das Dinitril einer Dinitrohydroxylaminooxyisophtalsäure zu betrachten ist (vgl. S. 195).

Homologe Isophtalsäuren. Von den vier theoretisch möglichen Methylisophtalsäuren ist die Uvitinsäure hervorzuhehen.

Uvitinsäure, *Mesidinsäure, 5-Methylisophtalsäure* $CH_3[5]C_6H_3[1,3](CO_2H)_2$, F. 287°, entsteht durch Oxydation von Mesitylen (S. 58) mit verdünnter Salpetersäure. Synthetisch ist sie aus Brenztraubensäure (*uva*, Traube) (S. 43) erhalten worden. Bei dieser Reaction bildet sich zunächst aus 2 Mol. Brenztraubensäure beim Kochen mit Barytwasser oder besser Natronlauge ein aldolartiges Condensationsproduct: *Parabrenztraubensäure;* von letzterer condensiren sich weiterhin 2 Molecüle unter Austritt von *Oxalsäure* und Wasser zu Methyldihydrotrimesinsäure, die bei längerem Kochen mit Barytwasser oder besser beim Eintragen in heisse concentrirte Schwefelsäure nach Verlust von CO_2 unter Abgabe von 2 H-Atomen in Uvitinsäure übergeht (Wolff, A. **305**, 125):

```
        CO.CO2H
CH3  OH ĊH2.C(OH) CO2H  CH3     CH=C–CO2H           CH=C–CO2H
   \Ċ/      +     \CH3 →   \C/          \CH   →CH3C/          \CH
CO2H  \CH2–CO——–CO2H   CO2H/  \CH2–C–CO2H            \CH–C–CO2H
```

Wendet man ein Gemenge von Brenztraubensäure mit Propyl- oder Isobutylaldehyd an, so entsteht: 5-**Aethyl-** und 5-**Isopropylisophtalsäure** (Döbner, B. **23**, 377; **24**, 1746). Durch Chromsäuremischung werden diese Säuren zu Trimesinsäure (S. 352) oxydirt. Beim Erhitzen mit Kalk giebt die Uvitinsäure zuerst m-Toluylsäure, dann Toluol.

Xylidinsäure, *4-Methylisophtalsäure* $CH_3[4]C_6H_3[1,3](CO_2H)_2$, F. 282°, entsteht durch Oxydation von Pseudocumol (S. 58), von p-Xylyl- und Isoxylylsäure (S. 269) mit verdünnter Salpetersäure. Mit MnO_4K oxydirt, giebt sie Trimellithsäure (S. 353). 2-**Methylisophtalsäure,** F. 235°, durch Reduction von 2,6-Dicarbonphenylglyoxylsäure mit HJ und Phosphor (B. **29**, R. 283).

Oxyisophtalsäuren wurden nach denselben Methoden aus Oxybenzoësäuren und Aldehydoxybenzoësäuren erhalten, wie diese aus Phenolen und Phenolaldehyden; auch Amido- und Sulfocarbonsäuren dienten als Ausgangsmaterial (B. **16**, 1966; **25**, R. 9).

2-**Oxy-**, 4-**Oxy-**, 5-**Oxyisophtalsäure,** F. 243°, 305°, 288°. Der 4-Oxyisophtalsäureaethylester, F. 57°, entsteht in geringer Menge durch einen eigenartigen Condensationsvorgang bei der Einwirkung von alkoholfreiem Natriumaethylat auf Glutaconsäureester (B. **37**, 2117).

5,2-**Nitrooxyisophtalsäure,** F. 214°, aus Nitromalonaldehyd und Acetondicarbonsäure (vgl. S. 43) (C. 1900 II, 561).

Dioxyisophtalsäure, *Resodicarbonsäure,* F. 305°, s. B. **32**, 2796.

Oxyuvitinsäuren: Von diesen ist die 4-**Oxyuvitinsäure** $(CH_3)[5](HO)[4]C_6H_2[1,3](CO_2H)_2$ hervorzuheben, die bei der Einwirkung von Chloroform, Chloral oder Trichloressigsäureester auf Natriumacetessigester (S. 43) gebildet wird, wobei als Zwischenglied der Methenylbisacetessigester (s. Bd. I) anzunehmen ist (A. **297**, 11).

Terephtalsäure, *Benzol-*p-*dicarbonsäure* $C_6H_4[1,4](CO_2H)_2$ sublimirt ohne zu schmelzen. Sie entsteht wie die Isophtalsäure aus m-Benzolabkömmlingen, so aus p-Derivaten: p-Xylol, p-Toluylsäure, p-Cyanbenzoësäure, p-Dicyanbenzol, p-Dibrombenzol u. a. m. In geringer Menge erhält man sie durch Einwirkung von Mg und CO_2 auf p-Dibrombenzol (B. **38**, 3796). Man stellt sie durch Oxydation von Kümmelöl, einem Gemisch von Cymol (S. 60) und Cuminol (S. 251) mit Chromsäuremischung oder aus p-Toluidin (B. **22**, 2178) dar.

Die Terephtalsäure ist in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich. Bei der Reduction geht sie in Di-, Tetra- und Hexahydroterephtalsäure über. Sie bildet kein Anhydrid.

Baryumsalz $C_8H_4O_4Ba + 4H_2O$, sehr schwer löslich. Methylester, F. 140°. Chlorid, F. 78°, Kp. 259°. Aminsäure, F. 214°. Dihydrazid, F. über 300°. Diazid $C_6H_4[1,4](CON_3)_2$, F. 110° (B. **29**, R. 987).

Terephtaldipersäure $C_6H_4[1,4](COOOH)_2$, schwer lösliche, explosive Nadeln, entsteht aus Terephtalylchlorid mit alkal. Wasserstoffsuperoxyd und wird aus der alkalischen Lösung durch CO_2 als Mononatriumsalz ausgefällt; ihr Aethylester $C_6H_4(CO_2.OC_2H_5)_2$, F. 37°, aus Terephtalylchlorid mit Baryumaethylperoxyd $Ba(O.OC_2H_5)_2$ (B. **34**, 766).

p-**Cyanbenzoësäure** $CN[4]C_6H_4CO_2H$, F. 214°, aus p-Amidobenzoësäure, oder durch Oxydation von p-Tolunitril mit Kaliumpersulfat. p-**Dicyanbenzol** $C_6H_4[1,4](CN)_2$, F. 215°.

Mononitroterephtalsäure, F. 259°, und **Sulfoterephtalsäure** entstehen beim Nitriren und Sulfuriren der Terephtalsäure. 2,3- 2,6- und 2,5-**Dinitroterephtalsäure** sind ebenfalls bekannt (B. **28**, 81). 2,5-**Diamidoterephtalsäure** $(NH_2)_2[2,5]C_6H_2[1,4](CO_2H)_2$, unschmelzbar; ihr Diaethylester entsteht durch Oxydation des Diiminosuccinylobernsteinsäureesters mit Brom. Die Säure ist ebenso wie die Anthranilsäure (S. 293), deren Gruppirung sie zweimal enthält, zur Bildung zahlreicher o-Condensationsproducte befähigt (C. 1907 II, 542). **Tetrachlor-, Tetrabrom-, Tetrajodterephtalsäure** s. B. **29**, 1625, 2833.

Alkylterephtalsäuren. Bei der Oxydation von Pseudocumol und von Durol entstehen die 4-**Methylterephtalsäure**, *α-Xylidinsäure*, F. 282°, und 2,5-**Dimethylterephtalsäure**, *β-Cumidinsäure* (B. **19**, 2510).

Oxyterephtalsäuren. Aus der Nitroterephtalsäure wurde die **Oxyterephtalsäure** erhalten, sie sublimirt ohne zu schmelzen. Von den drei theoretisch möglichen Dioxyterephtalsäuren ist die 2,5-Dioxyterephtalsäure wegen ihres Zusammenhanges mit Succinylbernsteinsäureester hervorzuheben, aus dem ihr Diaethylester durch Entziehung von 2H mittelst Brom oder Phosphorpentachlorid entsteht (B. **22**, 2107). Derselbe Ester bildet sich auch durch Einwirkung von Natriumaethylat auf Dibromacetessigester (A. **219**, 78).

2,5-**Dioxyterephtalsäure** $(HO)_2C_6H_2(CO_2H)_2 + 2H_2O$ krystallisirt aus Alkohol in gelben Blättchen und wird durch Eisenchlorid tiefblau gefärbt. Beim raschen Destilliren zerfällt sie in $2CO_2$ und Hydrochinon (S. 214). 2,5-**Dioxyterephtalsäurediaethylester**, F. 133°, krystallisirt in zwei verschiedenen Formen: bei gewöhnlicher Temperatur in *gelbgrünen Prismen* oder Tafeln, bei höherer in *farblosen Blättchen*, in welchen er auch sublimirt. Seinen meisten Reactionen nach verhält sich der Ester wie ein Hydroxylderivat: er verbindet sich nicht mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin und bildet durch Einwirkung von Natrium und Alkyljodiden Dialkylaether. Anderseits reagirt er nicht mit Phenylisocyanat (S. 106) (B. **23**, 259) und zeigt einige Analogien mit Succinylobernsteinsäureester; er wird daher auch als Chinon- oder als Diketoverbindung aufgefasst:

$$C_2H_5O_2C.C\langle{}^{C(OH)-CH}_{CH=C(OH)}\rangle C.CO_2C_2H_5 \text{ oder } C_2H_5O_2C.CH\langle{}^{CO-CH}_{CH_2-CO}\rangle C.CO_2C_2H_5.$$

Durch Reduction, Kochen mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung, wird Dioxyterephtalsäureester wieder in Succinylobernsteinsäureester übergeführt (B. **19**, 432; **22**, 2169). Mit Hydroxylaminchlorhydrat bildet er eine Dihydroxamsäure; zugleich entsteht **Tetrahydrodioxyterephtalsäure** (B. **22**, 1280).

Die beiden physikalischen Modificationen des Dioxyterephtalsäureesters und analoger Verbindungen entsprechen nach Hantzsch zwei desmotropen Zuständen und zwar die gefärbte Modification der Chinonformel, die ungefärbte aber der Hydroxylformel (B. **22**, 1294). Indessen kann die Farbe nicht als sicheres Kriterium zur Unterscheidung der Ketonform von der Hydroxylform dienen, und auch durch chemische Reactionen wird die Annahme der desmotropen Formen nicht erwiesen (Nef, B. **28**, R. 585; Goldschmidt, B. **28**, 260).

Succinylobernsteinsäure, aus deren Ester durch Wasserstoffentziehung der 2,5-Dioxyterephtalsäureester entsteht, wird bei den hydroaromatischen Verbindungen abgehandelt.

Trioxydicarbonsäuren. Der **Phloroglucindicarbonester,** dessen Bildung durch Condensation von 3 Mol. Natriummalonester bei den Benzolringbildungen erwähnt wurde (S. 45), wird als Abkömmling des Triketocyclohexans bei den hydroaromatischen Verbindungen besprochen. **Gallocarbonsäure,** *Trioxy-o-phtalsäure* $(HO)_3[3,4,5]C_6H(CO_2H)_2$, F. 270° u. Zers., entsteht aus Pyrogallol neben Pyrogallolcarbonsäure beim Erhitzen mit Ammoniumcarbonat auf 130° (B. **13**, 1876).

b) **Aromatische Dicarbonsäuren,** die $1CO_2H$ am Kern und $1CO_2H$ in der Seitenkette enthalten. Die drei α-Homophtalsäuren oder Phenylessigcarbonsäuren sind bekannt. Die o-Säure bildet leicht heterocyclische Abkömmlinge.

Phenylessig-o-carbonsäure, *o-α-Homophtalsäure* $CO_2H[2]C_6H_4CH_2CO_2H$, schmilzt unter Wasserabspaltung bei 175°. Sie entsteht beim Schmelzen von Gummigut mit Kalihydrat (B. **19**, 1654), durch Oxydation von *Inden* (s. d.) mit Kaliumpermanganat (B. **32**, 29), sowie durch Reduction der Phtalonsäure mit HJ-Säure (B. **31**, 375) und durch Verseifen ihrer Nitrile. Anhydrid, F. 141°, geht beim Erhitzen unter Abspaltung von CO in *Hydrodiphtallactonsäure* über (B. **31**, 376).

o-Homophtalimid, F. 233°, wird aus dem Ammoniumsalz durch Erhitzen und aus dem Dinitril mit Säuren erhalten, indem sich die in letzterem Falle zunächst entstehende o-Cyanphenylessigsäure in Homophtalimid umlagert, wie die o-Cyanbenzoësäure in Phtalimid (S. 345) (B. **23**, 2478). Bemerkenswert ist die Umwandlung von o-Homophtalimid durch Behandlung mit $POCl_3$ in *Dichlorisochinolin*, das sich mit Jodwasserstoffsäure zu *Isochinolin* reduciren lässt (B. **27**, 2232, 2492):

$$C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2CN\\ [2]CN\end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}CH_2\text{—}CO\\ CO\text{—}NH\end{cases} \xrightarrow{POCl_3} C_6H_4\begin{cases}CH{=}CCl\\ CCl{=}N\end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}CH{=}CH\\ CH{=}N\end{cases}$$

o-Cyanbenzylcyanid Homophtalimid Dichlorisochinolin Isochinolin.

Durch Erhitzen mit Zinkstaub wird Homophtalimid unmittelbar in Isochinolin (s. d.) verwandelt. Im Homophtalimid werden bei Einwirkung von Kalilauge und Halogenalkyl beide Wasserstoffatome der CH_2-Gruppe durch Alkoholradicale ersetzt, was beim Homophtalsäureester ebensowenig, wie beim Phenylessigester der Fall ist (B. **20**, 2500). Aus den Monoalkyl-o-cyanbenzylcyaniden entstehen Monoalkylhomophtalimide, die sich auf dieselbe Weise wie das Homophtalimid in *Alkylisochinoline* umwandeln lassen (B. **20**, 2499).

ω-Cyan-o-toluylsäure $CO_2H[2]C_6H_4CH_2CN$, F. 116° u. Z., ihr Kaliumsalz entsteht aus Phtalid (S. 337) mit Cyankalium (A. **233**, 102).

o-Cyanbenzylcyanid, *o-β-Homophtalonitril* $CN[2]C_6H_4CH_2CN$, F. 81°, aus o-Cyanbenzylchlorid (S. 338). Mit Kalilauge und Halogenalkylen lässt sich ein Wasserstoffatom der Methylengruppe durch ein Alkoholradical ersetzen

(s. Homophtalimid). Mit Acetylchlorid geht es in **ψ-Diacetyl-o-cyanbenzylcyanid** $CN.C_6H_4C(CN):C(CH_3)OCOCH_3$ über, das sich in 3-Methylisochinolin (s. d.) umwandeln lässt (B. **27**, 2232).

Homoisophtalsäure, F. 185° (B. **36**, 3611), und **Homoterephtalsäure**, sublimiren beide. m- und p-**Cyanbenzylcyanid**, F. 88° und 100° (B. **24**, 2416). Von der Homoterephtalsäure sind ausser dem Dinitril die beiden Nitril- und Aminsäuren, die beiden denkbaren Amidnitrile und das Diamid dargestellt worden (B. **22**, 3207; **26**, R. 89, 602).

o-**Hydrozimmtcarbonsäure** $CO_2H[2]C_6H_4CH_2CH_2CO_2H$, F. 165°, entsteht durch Oxydation von *Tetrahydro-β-naphtylamin* mit MnO_4K und durch Reduction von Dihydroisocumarincarbonsäure (B. **26**, 1841), sowie von o-Carbonphenylglycerinsäure-δ-lacton (B. **25**, 888). Sie giebt bei der trockenen Destillation α-Hydrindon (B. **26**, 708).

o-**Cyanbenzylessigester, Cyanhydrozimmtester** $CN[2]C_6H_4[1]CH_2CH_2CO_2C_2H_5$, F. 98°, entsteht durch Umwandlung der Einwirkungsproducte von Acetessigester oder Malonsäureester und Natriumaethylat auf Cyanbenzylchlorid (B. **22**, 2017; **31**, 2885). Mit conc. Salzsäure geht er in α-Hydrindon (s. d.) über: $C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle CH_2$.

Phenylbutter-o-carbonsäure $CO_2H[2]C_6H_4CH_2CH_2CH_2CO_2H$, F. 138° (B. **18**, 3118).

c) **Aromatische Dicarbonsäuren**, deren beide Carboxyle in verschiedenen Seitenketten stehen.

o-, m-, p-**Phenylendiessigsäure** $C_6H_4(CH_2CO_2H)_2$, F. 150°, 170° und 244°, entstehen aus den Xylylencyaniden (B. **26**, R. 941). Die o-Phenylendiessigsäure wurde auch durch Oxydation von Dihydronaphtalin (s. d.) erhalten. Ihr Calciumsalz liefert bei der Destillation β-Hydrindon (s. d.) (B. **26**, 1833).

o-**Phenylenessigpropionsäure** $C_6H_4(CH_2COOH)[2](CH_2CH_2COOH)$, F. 139°, entsteht aus β-Oxy-α-naphtoësäure durch Ringspaltung mittelst Na und Amylalkohol, ähnlich wie Pimelinsäure aus Salicylsäure (S. 49 u. 321); durch Destillation ihres Kalksalzes geht sie wieder in β-Ketotetrahydronaphtalin über (B. **28**, R. 745).

o-, m-, p-**Phenylendipropionsäure** $C_6H_4(CH_2CH_2COOH)_2$, F. 161°, 146° und 223°, entstehen aus den Xylylendimalonsäuren (B. **19**, 436; **21**, 37); ebenso p-**Phenylendiisobuttersäure** $C_6H_4[CH_2CH(CH_3)COOH]_2$, F. 169°, aus p-Xylylendimethylmalonsäure (B. **34**, 2789).

9. Aldehydodicarbonsäuren. 2-**Aldehydoisophtalsäure**, F. 176°, entsteht durch Erhitzen von 2,6-Dicarbophenylglyoxylsäure (B. **26**, 1767; **30**, 695).

5-**Aldehydo-4-oxy-** und 5-**Aldehydo-2-oxyisophtalsäure** entstehen aus den entsprechenden Oxyisophtalsäuren mit $CHCl_3$ und Alkalilauge (B. **11**, 793).

10. Tricarbonsäuren. Die drei isomeren Benzoltricarbonsäuren $C_6H_3(CO_2H)_3$ sind bekannt.

Trimesinsäure, 1,3,5-*Benzoltricarbonsäure*, F. 380°, sublimirt schon gegen 200°. Sie entsteht 1. durch Oxydation von Mesitylen mit Permanganat (B. **36**, 1799), von Mesitylensäure und Uvitinsäure (S. 349) mit Chromsäuremischung, 2. aus Mellithsäure (S. 354) durch Erhitzen mit Glycerin und aus Hydro- oder aus Isohydromellithsäure mit Schwefelsäure. Synthetisch entsteht sie 3. aus Benzol-1,3,5-trisulfosäure (S. 175) durch Erhitzen mit Cyankalium und Verseifung des Tricyanbenzols. Durch Condensation einiger aliphatischer Substanzen (S. 43) sind die Trimesinsäure und ihre Ester erhalten worden: 1. Trimesinsäure bildet

sich bei der Polymerisation von Propiolsäure, 2. ihr Monomethylester bei der Einwirkung von Kalilauge auf Cumalinsäure (B. **24**, R. 750), 3. ihr Triaethylester aus Formylessigester. Auf intermediärer Bildung des letzteren dürfte 4. auch die Synthese des Trimesinsäureesters aus Ameisenester und Halogenessigestern durch Zink (C. 1898 II, 472) beruhen.

Trimesinsäuretrimethylester, F. 143°, **Triaethylester**, F. 133°.

Trimellithsäure, 1,2,4-*Benzoltricarbonsäure* schmilzt bei 216° unter Zerfall in Wasser und **Trimellithanhydridsäure** $CO_2H[4]C_6H_3(CO)_2O$, F. 158°. Sie entsteht neben Isophtalsäure beim Erhitzen von Hydropyromellithsäure mit Schwefelsäure, durch Oxydation von Xylidinsäure mit Kaliumpermanganat und aus Amidoterephtalsäure (B. **19**, 1635). Am leichtesten gewinnt man sie neben Isophtalsäure durch Oxydation von Colophonium mit Salpetersäure (A. **172**, 97).

Hemimellithsäure, 1,2,3-*Benzoltricarbonsäure* zersetzt sich gegen 185° in H_2O, CO_2 und Phtalsäureanhydrid. Sie tritt beim Erhitzen von Hdyromellophansäure auf, sowie bei der Oxydation von Phenylglyoxyldicarbonsäure, die aus Naphtalsäure mit MnO_4K entsteht. **Triaethylester**, F. 39° (B. **29**, R. 283; **31**, 2084).

Oxytricarbonsäuren sind aus Sulfotricarbonsäuren erhalten worden: **Oxytrimesinsäure** (A. **206**, 204). **Oxymethyltrimesinsäureester** und **Dioxytrimesinsäureester** werden durch Condensation von Aethoxyacetessigester und von Aethoxymalonester mit Na-Acetondicarbonsäureester erhalten (B. **32**, 2776). **Oxytrimellithsäure** s. B. **16**, 192.

Der bei den Benzolringbildungen (S. 45) erwähnte, durch Condensation von Natriumacetondicarbonsäureester entstehende **Dioxyphenylessigdicarbonsäureester** wird bei den hydroaromatischen Verbindungen (s. d.) abgehandelt.

11. Aromatische Tetracarbonsäuren. Die drei isomeren Benzoltetracarbonsäuren sind bekannt. Durch Reduction gehen sie in Tetrahydrobenzoltetracarbonsäuren (s. d.) über.

Pyromellithsäure, 1,2,4,5-*Benzoltetracarbonsäure* $C_6H_2(CO_2H)_4 + 2H_2O$ schmilzt wasserfrei bei 264° und zersetzt sich in Wasser und ihr Dianhydrid, welches beim Destilliren von Mellithsäure oder besser des Natriumsalzes mit Schwefelsäure entsteht. Die Säure bildet sich ferner bei der Oxydation von Durol und Durylsäure mit MnO_4K. Dianhydrid $O(CO)_2C_6H_2(CO)_2O$, Tetraaethylester, F. 53°. **Dinitro-** und **Diamidopyromellithsäuretetraaethylester**, F. 130° und 134°. Der Diamidoaether wird durch Salpetersäure oxydirt zu

Chinontetracarbonsäureester $(O)_2C_6(CO_2C_2H_5)_4$, F. 149°, chinongelbe Nadeln. Er ist geruchlos, sublimirt leicht und wird durch Zinkstaub und Eisessig zu

Hydrochinontetracarbonsäureester $(HO)_2C_6(CO_2C_2H_5)_4$, F. 127°, reducirt, hellgelbe Nadeln; letzterer entsteht auch aus Natriumacetondicarbonsäureester mit Jod (B. **30**, 2570) und kann zu p-Diketohexamethylentetracarbonsäureester (s. d.) reducirt werden (A. **237**, 25).

Prehnitsäure, 1,2,3,4-*Benzoltetracarbonsäure* $C_6H_2(CO_2H)_4 + 2H_2O$ schmilzt wasserfrei bei 237° unter Anhydridbildung. Sie entsteht beim Erhitzen von Hydro- und Isohydromellithsäure mit Schwefelsäure neben Mellophansäure und Trimesinsäure, ferner durch Oxydation von Prehnitol (S. 59) mit MnO_4K (B. **21**, 907). Die Salze der Säure bilden dem Mineral *Prehnit* ähnliche Krystalle.

Mellophansäure, 1,2,3,5-*Benzoltetracarbonsäure* schmilzt bei 238° unter Anhydridbildung. Sie entsteht durch Oxydation von Isodurol (S. 59) mit MnO_4K.

12. Aromatische Pentacarbonsäure: Benzolpentacarbonsäure $C_6H(CO_2H)_5 + 6H_2O$ zersetzt sich beim Schmelzen. Sie entsteht durch Oxydation von Pentamethylbenzol (S. 56) mit MnO_4K (B. **17**, 376), sowie aus Holzkohle mit conc. Schwefelsäure (C. 1901 II, 108).

13. Aromatische Hexacarbonsäure: Mellithsäure, *Honigsteinsre* $C_6(CO_2H)_6$ schmilzt beim Erhitzen unter Zersetzung in Wasser, Kohlendioxyd und Pyromellithsäureanhydrid. Ihr Aluminiumsalz bildet den Honigstein, ein in Braunkohlenlagern vorkommendes, honig- bis wachsgelb gefärbtes Mineral, das in quadratischen Pyramiden krystallisirt (B. **10**, 566). Auf die merkwürdige Bildung der Mellithsäure durch Oxydation von Holzkohle oder Graphit mit rauchender Salpetersäure (C. 1899 I, 42; 1909 II, 1510) und mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung wurde früher schon hingewiesen (S. 44). Sie entsteht auch, wenn Kohle bei der Electrolyse als positive Electrode angewandt wird (B. **16**, 1209), sowie durch Oxydation von Hexamethylbenzol mit MnO_4K. Da man das Hexamethylbenzol synthetisch darstellen kann, so ist durch diese letzte Bildungsweise die Synthese der Mellithsäure bewirkt.

Die Mellithsäure krystallisirt in seideglänzenden feinen Nadeln und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Sie ist sehr beständig und wird durch Säuren oder durch Chlor und Brom selbst beim Kochen nicht zersetzt. Mit Kalk destillirt bildet sie Benzol.

Geschichte. Die Mellithsäure wurde 1799 von Klaproth bei längerem Kochen von Honigstein mit Wasser aufgefunden und Honigsteinsäure genannt. Erst Baeyer bewies 1870, dass die Mellithsäure nichts anderes als Benzolhexacarbonsäure ist, indem er sie mit Kalk erhitzte, wodurch Benzol entsteht, und sie zu Hexahydromellithsäure reducirte (A. Suppl. **7**, 1).

Salze und Ester. Das Baryumsalz $C_6(CO_2)_6Ba_3 + 3H_2O$ ist in Wasser unlöslich. Methyl- und Aethylester schmelzen bei 187° und 73°.

Chlorid $C_6(COCl)_6$, F. 190°. **Mellimid,** *Paramid* $C_6[(CO)_2NH]_3$, entsteht durch trockene Destillation des Ammoniumsalzes. Es ist ein in Wasser und Alkohol unlösliches, weisses, amorphes Pulver, das sich, mit Wasser auf 200° erhitzt, in das Triammoniumsalz der Mellithsäure verwandelt. Durch Alkalien geht das Paramid in

Euchronsäure $C_6[(CO)_2NH]_2(CO_2H)_2$, farblose Prismen, über. Mit Wasser auf 200° erhitzt, wird die Euchronsäure zu Mellithsäure verseift. Nascirender Wasserstoff verwandelt sie in einen dunkelblauen Körper, das Euchron, aus dem an der Luft wieder farblose Euchronsäure entsteht. In Alkalien löst sie sich mit dunkelroter Farbe.

3. Aromatische Polyalkohole, bei denen an derselben Seitenkette mehr als ein Hydroxyl steht, und ihre Oxydationsproducte.

Von den aromatischen Polyalkoholen, welche die Hydroxylgruppen an verschiedenen Kohlenstoffatomen derselben Seitenkette gebunden enthalten, sind nur die Glycole und ihre Oxydationsproducte einigermassen vollständig untersucht. Eine weiter ins Einzelne gehende Gliederung

der mehrsäurigen Alkohole und ihrer Oxydationsproducte ist daher noch nicht nötig, sondern die hierher gehörigen Verbindungen werden zweckmässig den Glycolen und deren Oxydationsproducten angeschlossen.

1. Phenylglycole und Phenylglycerin.

Phenylglycole entstehen 1. aus den Dibromiden oder Bromhydrinen der Olefinbenzole mit Kaliumcarbonat oder Barytwasser; 2. durch gelinde Oxydation der Olefinbenzole mit Kaliumpermanganat; 3. kernsynthetisch durch Einwirkung von Alkylmagnesiumhaloïden auf aromatische Oxysäureester und Oxyketone z. B.:

$$C_6H_5CH(OH)CO_2R \xrightarrow{2CH_3MgJ} C_6H_5CH(OH).C(OH)(CH_3)_2.$$

Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure liefern die 1,2-Phenylglycole unter Abspaltung von Wasser Aldehyde oder Ketone, und zwar gehen die primär-secundären und primär-tertiären Glycole ohne Umlagerung in Aldehyde, die disecundären und secundär-tertiären entweder ohne Umlagerung in Ketone, oder aber unter Wanderung der Phenylgruppe in Aldehyde über (Tiffeneau, C. 1907 I, 1577; vgl. S. 247 und 258).

Styrolenalkohol, *Phenylglycol* $C_6H_5CH(OH).CH_2(OH)$, F. 67°, Kp. 273°, aus Styroldibromid und Potaschelösung, geht mit Salpetersäure oxydirt in *Benzoylcarbinol* und *Benzoylameisensäure* (A. **216**, 293), beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in Phenylacetaldehyd über. Durch Einwirkung von 65-pctiger Schwefelsäure werden zwei Molecüle zu β-Phenylnaphtalin (s. d.) condensirt. Methylenaether, Kp. 218°, aus Phenylglycol und Formaldehyd (B. **32**, 568).

sym-**Phenylmethylglycol** $C_6H_5CH(OH).CH(OH).CH_3$, α-Modification, F. 57°, β-Modification, F. 93°. Dieses Glycol tritt wie das Hydrobenzoïn (s. d.) in zwei Modificationen auf, die aus dem entsprechenden Dibromid (aus n-Propylbenzol) entstehen. Beide Modificationen liefern beim Kochen mit verdünnter SO_4H_2 Phenylaceton, bei der Oxydation mit Salpetersäure Phenylmethylglyoxal (B. **43**, 849).

as-**Phenylmethylglycol** $C_6H_5(CH_3)COH.CH_2OH$, F. 41°, $Kp._{26}$ 161°, nach Bildungsweise 1. und 3.; liefert beim Erwärmen mit verd. SO_4H_2 Hydratropaaldehyd (C. 1907 I, 1578).

1-**Phenyl-2,3-propylenglycol** $C_6H_5CH_2.CH(OH).CH_2(OH)$, $Kp._{12}$ 163° und 1-**Phenyl-3,4-butylenglycol** $C_6H_5CH_2.CH_2.CH(OH).CH_2(OH)$, $Kp._{14}$ 178°, entstehen durch Einwirkung von Phenyl- bez. Benzylmagnesiumbromid auf Glycerin-α-monochlorhydrin (C. 1905 II, 1752; 1907 I, 1033).

sym-**Dimethyl**- und **Diaethylphenylglycol** $C_6H_5CH(OH).C(OH)R_2$, F. 63° und 78°, nach Bildungsweise 3. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure gehen sie unter »Phenylwanderung« in Dimethyl- bez. Diaethylphenylacetaldehyd über (C. 1909 I, 1335).

Phenylbutylenglycol $C_6H_5CH(OH)CH_2.CH_2.CH_2(OH)$, F. 75°, aus Benzoylpropionaldehyd (S. 361) und aus Benzoylpropylalkohol durch Reduction.

Phenylisopropylaethylenglycol $C_6H_5[CH(OH)]_2CH(CH_3)_2$, F. 81°, Kp. 286°, aus Benzaldehyd und Isobutylaldehyd durch Reduction.

Methylen-m,p-dioxybenzylglycol $[CH_2O_2][3,4]C_6H_3.CH_2CH(OH)CH_2(OH)$, F. 82°, und **Methylen-m,p-dioxyphenylaethylenmethylglycol** $(CH_2O_2)[3,4]C_6H_3.CH(OH).CH(OH).CH_3$, F. 101°, entstehen aus *Safrol* (S. 396) und aus *Isosafrol* (S. 396) durch MnO_4K (B. **24**, 3488). Ebenso entstehen aus *Anethol* (S. 394), *Eugenol* und *Isoeugenol* (S. 396) die entsprechenden Glycole, F. 116°, 68° und 88°.

Stycerin $C_6H_5CH(OH).CH(OH).CH_2(OH)$, $Kp._{38}$ 244°, gummiartige Masse, aus *Styronbromid* $C_6H_5CHBr.CHBr.CH_2OH$ und aus Zimmtalkohol mit MnO_4K (B. **24**, 3491).

Phenylalkylenoxyde entstehen aus den Halogenhydrinen der Phenylglycole durch Behandlung mit Alkali. Beim Erhitzen für sich, oder durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure werden sie in Aldehyde oder Ketone umgelagert (C. 1905 II, 1628).

Styroloxyd, *Phenylaethylenoxyd* $C_6H_5\overline{CH.O.CH_2}$, Kp. 191°, aus Phenylglycoljodhydrin und Aetzkali; liefert mit verdünnten Säuren Phenylacetaldehyd und Diphenyldiaethylenoxyd (C. 1908 I, 1776).

as-Phenylmethylaethylenoxyd $C_6H_5(CH_3)\overline{C.O.CH_2}$, $Kp._{17}$ 85—88°, geht mit verdünnten Säuren oder beim Erhitzen für sich in Hydratropaaldehyd über (B. **38**, 1969).

sym. **Phenylmethylaethylenoxyd** $C_6H_5\overline{CH.O.CH}.CH_3$, $Kp._{15}$ 93°. **γ-Phenylpropylenoxyd** $C_6H_5CH_2\overline{CH.O.CH_2}$, $Kp._{15}$ 94—98° (C. 1905 II, 237).

Haloïdester der Phenylglycole. a) Halogenhydrine. Von besonderem Interesse ist das Verhalten der Halogenhydrine der Phenylglycole gegen Silbernitrat bez. Quecksilberoxyd. Während sie, wie oben erwähnt, durch Aetzalkalien unter Halogenwasserstoffentziehung in die entsprechenden Alkylenoxyde umgewandelt werden, entstehen bei der Einwirkung von Silbernitrat oder Quecksilberoxyd, ebenfalls unter Abspaltung von Halogenwasserstoff, unter Wanderung der Phenylgruppe Aldehyde bez. Ketone (Tiffeneau, C. 1907 I, 1577):

$$C_6H_5CH(OH).CHJ.CH_3 \xrightarrow{-HJ} OCH.CH\langle{}^{CH_3}_{C_6H_5},$$

$${}^{C_6H_5}_{CH_3}\rangle C(OH).CH_2J \xrightarrow{-HJ} CH_3CO.CH_2.C_6H_5.$$

Dass bei diesen Umlagerungen die Abspaltung von HJ wahrscheinlich am gleichen Kohlenstoffatom erfolgt, ergiebt sich daraus, dass die Jodhydrinaether bei der Behandlung mit Quecksilberoxyd ebenfalls unter Phenylwanderung in Phenylvinylaether übergehen (C. 1908 I, 828):

$$CH_3OC_6H_4CH(OC_2H_5).CHJ.CH_3 \xrightarrow{HJ} C_2H_5OCH{:}C\langle{}^{CH_3}_{C_6H_4OCH_3}.$$

α-Phenylaethylen-β-jodhydrin $C_6H_5CH(OH).CH_2J$, $Kp._{18}$ 148—152° unter Zerfall in HJ und Acetophenon; entsteht aus Styrol (s. d.) mit Jod und gelbem HgO in wässerig-aetherischer Lösung. Das isomere **α-Phenylaethylen-α-jodhydrin** $C_6H_5CHJ.CH_2(OH)$, F. 79°, erhält man durch Anlagerung von HJ an Styroloxyd (C. 1908 I, 42, 1777).

β-Phenylpropylenglycol-α-chlorhydrin $C_6H_5(CH_3)C(OH).CH_2Cl$, $Kp._{17}$ 124°, entsteht durch Einwirkung von C_6H_5MgBr auf Chloraceton und von CH_3MgJ auf ω-Chloracetophenon, oder durch Anlagerung von unterchloriger Säure an Isopropenylbenzol. **Bromhydrin**, $Kp._{19}$ 141°. **Jodhydrin**, $Kp._{12}$ 145° (C. 1907 I, 1200).

Benzylglycolchlorhydrin $C_6H_5CH_2CH(OH).CH_2Cl$, $Kp._{27}$ 153°, durch Einwirkung von C_6H_5MgBr auf Epichlorhydrin (C. 1908 I, 830).

b) Dihaloïde. Sie entstehen durch Anlagerung von Halogenen an Olefinbenzole. In den Dibromiden der Olefinphenole und deren Aethern ist ähnlich wie bei den Oxyphenylhaloïden (Pseudophenolhaloïden S. 308) das in α-Stellung zur Phenylgruppe befindliche Bromatom auffallend leicht beweglich und kann durch Behandlung mit wässerigem Aceton, Natriumalko-

holat, Kaliumacetat, Anilin etc. leicht durch die Gruppen OH, OC_2H_5, $OCOCH_3$, NHC_6H_5 ersetzt werden (vgl. auch S. 394). Eigenartig verläuft die Einwirkung conc. Salpetersäure auf diese Dibromide, wobei unter Bildung von α-Ketonen das α-Bromatom an den Kern wandert. Anetholdibromid (s. u.) liefert z. B. $(CH_3O)BrC_6H_3CO.CHBr.CH_3$ (B. **38**, 3458).

Styroldichlorid, *α,β-Dichloraethylbenzol* $C_6H_5CHClCH_2Cl$, flüssig. **Styrolbromid**, F. 60°. **Anetholdibromid** $CH_3OC_6H_4CHBr.CHBrCH_3$, F. 65°. **Isosafroldibromid** $CH_2(O)_2C_6H_3CHBr.CHBrCH_3$, flüssig (B. **28**, 2719).

Phenyloxalkylamine. Diese Verbindungen haben eine hervorragende Bedeutung erlangt, seitdem man erkannt hat, dass das physiologisch ausserordentlich wichtige Adrenalin zu dieser Körperklasse gehört. Man erhält diese Substanzen 1. aus Phenylglycolhalogenhydrinen durch Umsetzung mit Aminen; 2. durch Reduction der aromatischen Amidoketone und 3. der Oxysäurenitrile.

Phenyloxaethylamin $C_6H_5CH(OH).CH_2NH_2$, Chlorhydrat, F. 177°, Pikrat, F. 154°, durch Reduction von Mandelsäurenitril mit Natriumamalgam (C. 1908 I, 430).

1-Methylamido-2-phenyl-2-propanol $C_6H_5(CH_3)C(OH).CH_2NHCH_3$, Kp.$_{33}$ 137°, und **1-Methylamido-3-phenyl-2-propanol** $C_6H_5CH_2.CH(OH).CH_2NHCH_3$, Kp.$_{22}$ 148°, entstehen nach Bildungsweise 1. (C. 1905 I, 232).

Ephedrin $C_6H_5CH(OH).CH(NHCH_3).CH_3$ (?), F. 39°, Chlorhydrat, F. 210°, wurde neben dem stereoisomeren (?) **Pseudoephedrin**, F. 117°, Chlorhydrat, F. 176°, aus der Pflanze *Ephedra vulgaris* isolirt (B. **22**, 1823). Durch Erhitzen mit Salzsäure oder Essigsäureanhydrid können sie ineinander umgewandelt werden (C. 1910 II, 1480), Beide Chlorhydrate zerfallen beim trockenen Erhitzen in salzsaures Methylamin und Propiophenon (C. 1909 I, 1705).

3,4-**Dioxyphenyloxaethylamin** $(OH)_2[3,4]C_6H_3[1]CH(OH).CH_2NH_2$, weisses Krystallmehl, F. 191° u. Z., entsteht durch Reduction von Amidoacetobrenzcatechin oder von Protocatechualdehydcyanhydrin mit Natriumamalgam (C. 1908 I, 430).

Adrenalin, *Suprarenin* $(HO)_2[3,4]C_6H_3[1]\overset{*}{C}H(OH).CH_2NHCH_3$, F. ca. 216° u. Z., wurde 1901 von J. Takamine (C. 1901 II, 1354) aus dem Nebennierenextract isolirt, daher der Name von »renes« die Nieren. Es ist physiologisch und pharmaceutisch von hervorragender Wichtigkeit, da es selbst in sehr geringen Mengen eine hochgradige Steigerung des Blutdrucks, verbunden mit einer Contraction der peripheren Gefässe, hervorruft.

Das Andrenalin ist optisch activ, $[\alpha]_D^{20}$= ca. −53,5°, schwer löslich in Wasser und den organischen Lösungsmitteln, leicht löslich in Säuren und Alkalien. Beim Erwärmen mit Natronlauge zerfällt es unter Abspaltung von Methylamin; durch Methyliren und nachfolgende Oxydation entsteht Veratrumsäure (S. 328). Hieraus folgt seine Constitution, die durch die Synthese bestätigt wird. Dieselbe geht aus von dem, aus Brenzcatechin und Chloracetylchlorid erhältlichen Chloracetobrenzcatechin (S. 360), das durch Umsetzung mit Methylamin und Reduction mit Aluminiumamalgam inactives Adrenalin liefert (F. Stolz, B. **37**, 4149; C. 1905 I, 315):

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}\rightarrow C_6H_3\begin{cases}[1]CO.CH_2Cl\\ [3]OH\\ [4]OH\end{cases}\rightarrow C_6H_3\begin{cases}CO.CH_2NHCH_3\\OH\\OH\end{cases}\rightarrow C_6H_3\begin{cases}CH(OH).CH_2NHCH_3\\OH\\OH\end{cases}$$

Das so gewonnene rac. Adrenalin kann mittelst seiner weinsauren Salze in die optisch activen Componenten zerlegt werden, von denen die linksdrehende Form mit dem natürlich vorkommenden in allen Eigenschaften identisch ist (Z. physiol. Ch. **58**, 189). Es ist bemerkenswert, dass die physiologischen Wirkungen des l-Adrenalins etwa 15 mal so stark sind, wie die der rechtsdrehenden Form (Z. physiol. Ch. **58**, 185).

Eine Reihe von Abkömmlingen des Adrenalins sind auf synthetischem Wege gewonnen worden und zeigen zum Teil ähnliche physiologische Wirkungen. **Adrenalindimethylaether** $(CH_3O)_2C_6H_3CH(OH).CH_2NHCH_3$, F. 104°, und **Adrenalinmethylenaether** $CH_2(O)_2C_6H_3CH(OH).CH_2NHCH_3$, F. 96°, aus den Bromhydrinen der entsprechenden Olefinphenolaether durch Umsetzung mit Methylamin (C. 1910 I, 2115).

2. Phenylalkoholaldehyde. Wie sich zwei Molecüle Acetaldehyd miteinander zu Aldol condensiren lassen, so verbinden sich die Nitrobenzaldehyde mit Acetaldehyd unter dem Einfluss sehr verdünnter Natronlauge (2 pct.) zu den entsprechenden Aldolen, den **Nitrophenylmilchsäurealdehyden** $NO_2C_6H_4CH(OH).CH_2CHO$, die sich mit noch einem Molecül Acetaldehyd additionell verbinden. Mit wasserentziehenden Mitteln, wie Essigsäureanhydrid, behandelt, gehen sie in die entsprechenden Nitrozimmtaldehyde über (B. **18**, 719).

o-**Oxymandelsäurealdehyd**, o-**Oxyphenylglycolylaldehyd** $HO[2]C_6H_4CH(OH)CHO$, F. 64°, ist aus Cumarondichlorid (s. d.) durch Spaltung mit Natriumacetat erhalten worden (A. **313**, 96).

Phenylglycerinaldehyd $C_6H_5CH(OH)CH(OH)CHO$; sein Dimethylacetal, F. 80°, entsteht durch Oxydation von Zimmtaldehydacetal mit Permanganat; Phenylhydrazon, F. 170° (B. **31**, 1995).

Phenyltetrose $C_6H_5CH(OH)CH(OH)CH(OH).CHO$, farbloser Syrup, entsteht durch Reduction des Phenyltrioxybuttersäurelactons (s. d.). Phenylhydrazon, F. 154°.

3. Phenylketole.

Acetophenonalkohol, *Benzoylcarbinol* $C_6H_5CO.CH_2OH$, F. 73° (wasserhaltig) und F. 83° (wasserfrei, aus Aether), entsteht durch Oxydation von Phenylglycol und aus seinem Chlorid, dem ω-Chloracetophenon, durch Umwandlung in das Acetat und Verseifen desselben mit Soda (B. **16**, 1290; **39**, 2294); ferner aus ω-Diazoacetophenon (s. u.) durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure, sowie durch Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid auf Acetylglycolsäurechlorid (A. **368**, 89).

Beim Destilliren zerfällt es unter Bildung von Bittermandelöl. Als Keton bildet das Benzoylcarbinol mit primären Alkalisulfiten krystallinische Verbindungen, mit Hydroxylamin ein Oxim, F. 70°, mit Phenylhydrazin ein Phenylhydrazon, F. 112°, und weiterhin das Osazon des Phenylglyoxals (S. 361). Aehnlich dem Acetylcarbinol reducirt es schon in der Kälte ammoniakalische Silberlösung, unter Bildung von Benzaldehyd und Benzoësäure, und alkalische Kupferlösung, wobei es zu Mandelsäure (S. 363) oxydirt wird (B. **14**, 2100). Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht Phenylglyoxylsäure (S. 373). Mit CNH bildet es ein Cyanhydrin, das Nitril der α-Phenylglycerinsäure oder Atroglycerinsäure (S. 370).

Bismethylbenzoylcarbinol $\begin{array}{l} C_6H_5C(OCH_3){-}O{-}CH_2 \\ \quad\;\; \dot{C}H_2{-\!\!-}O{-}\;\dot{C}(OCH_3)C_6H_5 \end{array}$ (?), F. 192°, aus Benzoylcarbinol mit Methylalkohol und Salzsäure (B. **28**, 1161).

Benzoylcarbinolacetat $C_6H_5CO.CH_2OCOCH_3$, F. 49°, Kp. 270°. **Benzoat**, F. 117°. **Phenylaether**, F. 72°.

ω-**Chloracetophenon**, *Phenacylchlorid*, *Benzoylcarbinolchlorid* C_6H_5CO CH_2Cl, F. 59°, Kp. 245°, entsteht durch Chloriren von siedendem Acetophenon (B. **10**, 1830) und aus Benzol, Chloracetylchlorid und Aluminiumchlorid.

ω-**Bromacetophenon**, *Phenacylbromid* $C_6H_5CO.CH_2Br$, F. 50°, seine Dämpfe greifen die Schleimhäute stark an. Es entsteht aus Acetophenon und Brom und aus Dibromatrolactinsäure beim Erhitzen mit Wasser (B. **14**, 1238). Es verbindet sich mit Methylaethylsulfid zu Phenacylmethylaethylsulfiniumbromid $C_6H_5COCH_2S(CH_3)(C_2H_5)Br$, das sich mittelst Bromcamphersulfosäure in optisch active Componenten spalten lässt: *asymmetrisches Schwefelatom* (C. 1900 II, 960). Mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak geht Phenacylbromid in *Diphenyldihydropyrazin* (s. u.) über. Mit Carbonsäureamiden und Carbonsäurethiamiden liefern die ω-Halogenacetophenone *Oxazol*- und *Thiazol*derivate (s. d.). In o-Stellung hydroxylirte ω-Halogenacetophenone wie **Gallochloracetophenon** $C_6H_2(OH)_3COCH_2Cl$, ω-**Bromresacetophenon** gehen leicht unter Halogenwasserstoffabspaltung in *Cumaron*derivate über (B. **30**, 299).

ω-**Jodacetophenon**, *Phenacyljodid* $C_6H_5COCH_2J$, F. 30°, aus ω-Chlor- oder Bromacetophenon mit Jodkalium (C. 1899 I, 559; B. **32**, 532). Es bildet mit Silbernitrit:

ω-**Nitroacetophenon** $C_6H_5COCH_2NO_2$, F. 108°; dieses wird ferner aus seinem Dimethylacetal $C_6H_5C(OCH_3)_2.CH_2.NO_2$, F. 56°, erhalten, das aus Phenylbromnitroaethylen $C_6H_5CH:CBrNO_2$ mit methylalkoholischem Kali entsteht, sowie endlich durch Spaltung seines Oxims $C_6H_5C(NOH).CH_2NO_2$, F. 96°, welches aus Styrolpseudonitrosit (S. 389) durch Kochen mit Alkohol gewonnen wird (B. **36**, 2558); es löst sich in Kali zu dem Salz C_6H_5CO CH:NOOK, durch Zinnchlorür wird es reducirt zu:

ω-**Amidoacetophenon** $C_6H_5.CO.CH_2NH_2$; dieses ist in freiem Zustand unbekannt, sein Chlorhydrat $C_6H_5CO.CH_2NH_2HCl$, F. 183°, erhält man durch Reduction des Isonitroacetophenons (s. u.) mit Zinn und Salzsäure (B. **28**, 254), oder durch Spaltung des *Phtaliminoacetophenons* $C_6H_4(CO)_2NHCH_2COC_6H_5$, das durch Umsetzung von ω-Bromacetophenon mit Phtalimidkalium, oder aus Phtalylglycylchlorid, Benzol und Al_2Cl_6 entsteht, mit conc. HCl. Das freie ω-Amidoacetophenon ist ebenso, wie die α-Amidoketone der aliphatischen Reihe unbeständig. Aus seinem Chlorhydrat mit Natronlauge oder Ammoniak in Freiheit gesetzt, geht es sofort unter Abspaltung von Wasser in *Diphenyldihydropyrazin* $C_6H_5C\begin{matrix}\diagup N-CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2-N \diagup\end{matrix}CC_6H_5$ (s. d.) über, das demgemäss, neben geringen Mengen **Diphenacylamin** $(C_6H_5COCH_2)_2NH$, F. 75°, auch durch Einwirkung von Ammoniak auf ω-Bromacetophenon erhalten wird (s. o.), und aus dem durch Erwärmen mit Salzsäure das Chlorhydrat des ω-Amidoacetophenons zurückgebildet wird. Mit überschüssiger Natronlauge liefert das ω-Amidoacetophenon eine sauerstoffhaltige Base $C_{16}H_{16}N_2O$, F. 131°, die unter Wasserverlust leicht in eine dem Diphenyldihydropyrazin isomere Base, wahrscheinlich 3,5-*Diphenyl*-4-*amidopyrrol* $NH\begin{matrix}\diagup CH{=\!=}C.NH_2 \\ \diagdown C(C_6H_5):\dot{C}.C_6H_5\end{matrix}$, übergeht (B. **41**, 1127). Mit Natriumnitrit liefert das salzsaure ω-Amidoacetophenon ω-**Diazoacetophenon**, *Benzoyldiazomethan* $C_6H_5COCH\begin{matrix}\diagup N \\ \diagdown \ddot{N}\end{matrix}$, F. 50°, welches auch aus Benzoylacetondiazoanhydrid (S. 363) durch Spaltung mit Ammoniak entsteht. Diazoacetophenon wird beim Kochen mit verd.

Schwefelsäure in N_2 und Benzoylcarbinol (s. o.) zersetzt, mit Jod liefert es ω-Dijodacetophenon $C_6H_5COCHJ_2$, mit CNK verbindet es sich zu einem Kaliumsalz des Phenacylazocyanids $C_6H_5COCH_2N:NCN$, farblose Krystalle, F. 72° u. Z., das mit Schwefelsäure Phenacylazocarbonamid $C_6H_5.COCH_2N:NCONH_2$, F. 217° u. Z., giebt (A. **325**, 141).

ω-Methylamido- und **Dimethylamidoacetophenon** sowie **ω-Trimethylamidoacetophenonbromid** $C_6H_5COCH_2N(CH_3)_3Br$ entstehen aus Phenacylbromid mit Mono-, Di- und Trimethylamin (C. 1899 I, 1284). **ω-Acetophenonanilid**, *Phenacylanilid* $C_6H_5.CO.CH_2NHC_6H_5$, F. 93°, entsteht aus ω-Bromacetophenon und Anilin (B. **15**, 2467) und lässt sich zu α-Phenylindol (s. d.) condensiren (B. **21**, 1071, 2196, 2595).

p-Amidobenzoylcarbinol $NH_2[4]C_6H_4COCH_2OH$, F. 165°, erhält man durch Umformung des synthetisch aus Acetanilid und Chloracetylchlorid mittelst $AlCl_3$ darstellbaren p-Acetamidophenacychlorids $CH_3CONH C_6H_4COCH_2Cl$, F. 212° (B. **33**, 2644).

α-Amidopropiophenon $C_6H_5.CO.CH(NH_2)CH_3$, Chlorhydrat, F. 183°, durch Reduction von Isonitrosopropiophenon, oder aus Phtalylalanylchlorid (S. 346), Benzol und $AlCl_3$. Die freie Base geht ebenso wie das ω-Amidoacetophenon unter Abspaltung von Wasser spontan in 2,5-*Dimethyl*-3,6-*diphenyldihydropyrazin* $C_6H_5C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N-CH(CH_3)\diagdown}{\diagdown CH(CH_3)-N\diagup}CC_6H_5$ über, aus dem mit Salzsäure neben wenig des ursprünglichen Amidoketons das isomere **α-Amido-α-phenylaceton** $C_6H_5CH(NH_2)COCH_3$ entsteht, das auch durch Reduction des Isonitrosophenylacetons erhalten werden kann (B. **41**, 1146).

Phenylacetylcarbinol $C_6H_5CH(OH)COCH_3$, $Kp._{40}$ 135°, wird aus α-Brombenzylmethylketon $C_6H_5CHBrCOCH_3$ über das Acetat erhalten (C. 1904 I, 24).

α-Benzylamidoaceton $C_6H_5CH_2CH(NH_2)COCH_3$, Chlorhydrat, F. 127°, durch Reduction von Isonitrosobenzylaceton (B. **40**, 4666).

Den Nitrophenylmilchsäurealdehyden (S. 358) entsprechen o- und **p-Nitrophenylmilchsäureketon**, F. 69° und 58°, die Condensationsproducte von o- und p-Nitrobenzaldehyd und Aceton in Gegenwart sehr verdünnter Natronlauge. Durch Kochen mit Wasser oder durch überschüssige Natronlauge wird das o-Nitroketon unter Abspaltung von Essigsäure und Wasser in *Indigo* (s. d.) verwandelt (B. **16**, 1968). Siehe auch Nitrobenzylidenacetone.

ω-Chloracetobrenzcatechin $(OH)_2[3,4]C_6H_3COCH_2Cl$, F. 173°, aus Brenzcatechin und Chloracetylchlorid (vgl. S. 317), liefert mit Methylamin **ω-Methylamidoacetobrenzcatechin** $(OH)_2C_6H_3COCH_2NHCH_3$, Chlorhydrat, F. 240° u. Z. (B. **37**, 4152).

Benzoylbutylcarbinol $C_6H_5.CO.[CH_2]_3.CH_2OH$, F. 40° (B. **23**, R. 500).

β-Amidopropiophenon $C_6H_5COCH_2.CH_2NH_2$, sein Chlorhydrat, F. 128°, entsteht aus β-Phtalylalanylchlorid, Benzol und $AlCl_3$. Durch Natronlauge wird die freie Base als Oel abgeschieden (B. **41**, 244).

γ-Amidobutyrophenon $C_6H_5CO.CH_2.CH_2.CH_2NH_2$ ist nicht beständig; es geht bei seiner Entstehung spontan unter Wasserabspaltung in 2-*Phenylpyrrolin* $C_6H_5C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH-CH_2}{\diagdown CH-CH_2}$ über (B. **41**, 513). In analoger Weise anhydrisirt sich das

δ-Amidovalerophenon $C_6H_5COCH_2.CH_2.CH_2.CH_2NH_2$, aus Phtalimidovaleriansäure, leicht zum 2-*Phenyltetrahydropyridin*. Dagegen zeigt das

ε-Amidocaprophenon $C_6H_5CO[CH_2]_4CH_2NH_2$, Chlorhydrat, F. 154°, keine Neigung zur Wasserabspaltung. Die freie Base ist ein eigenartig riechendes, mit Wasserdampf flüchtiges Oel (B. **41**, 2014).

Triphenacylmethylamin $[C_6H_5COCH_2CH_2]_3N$, sein Chlorhydrat, F. 201°, entsteht beim Erwärmen von Acetophenon, Chlorammonium und Formaldehydlösung; beim Destilliren mit Wasserdampf zerfällt es unter Bildung von *Phenylvinylketon* (s. d.) (B. **39**, 2181).

4. Phenylaldehydketone.

α-Ketonaldehyde. **Phenylglyoxal,** *Benzoylformaldehyd* $C_6H_5CO.CH(OH)_2$, F. 73°, der wasserfreie Aldehyd kocht bei 142° (125 mm); riecht stechend. Phenylglyoxal entsteht aus seinem Aldoxim, dem Isonitrosoacetophenon, durch Kochen der Natriumbisulfitverbindung mit verd. Schwefelsäure (B. **22**, 2557). Durch Alkalien wird es in Mandelsäure (S. 363) umgewandelt; durch Cyankali wird es zu Benzoylformoïn condensirt in ähnlicher Weise wie Benzaldehyd zu Benzoïn; mit o-Diaminen bildet es Chinoxaline (s. d.).

ω-Dichloracetophenon $C_6H_5.CO.CHCl_2$, Kp. 253° (B. **10**, 531). **ω-Dibromacetophenon** $C_6H_5.CO.CHBr_2$, F. 36° (B. **10**, 2010; A. **195**, 161). **Dijodacetophenon** s. S. 359. **ω-Dichlor-o-nitroacetophenon,** F. 73° (A. **221**, 328). **ω-Dibrom-o-, -m- und p-nitroacetophenon,** F. 85°, 59°, 98° (B. **20**, 2203; **18**, 2240; **22**, 204).

Isonitrosoacetophenon, *Benzoylformoxim* $C_6H_5CO.CH(N.OH)$, F. 127°, wird aus Acetophenon (S. 260) erhalten (B. **25**, 3459; A. **358**, 56). Durch Reduction geht es in Diphenylpyrazin (s. d.) über. **Phenylglyoxim** $C_6H_5.C(NOH).CH(NOH)$ ist in zwei Modificationen bekannt (vgl. Benzildioxime):

$$\begin{array}{cc} C_6H_5.C\text{———}C.H \quad & C_6H_5.C\text{—}C.H \\ \overset{\cdot\cdot}{N}.OH\ \ \overset{\cdot\cdot}{N}.OH\ (?) & HO.\overset{\cdot\cdot}{N}\ \ \overset{\cdot\cdot}{N}.OH\ (?) \end{array}$$

Phenylamphiglyoxim, F. 168° Phenylantiglyoxim, F. 180°.

Das Phenylamphiglyoxim entsteht aus ω-Dibromacetophenon und aus Isonitrosoacetophenon mit Hydroxylamin, mit HCl-Gas in absolutem Aether behandelt geht es in die Antimodification über, die sich beim Umkrystallisiren aus indifferenten Lösungsmitteln in die Amphimodification zurückverwandelt (B. **24**, 3497), vgl. auch Phenylglyoximperoxyd oder Phenylfuroxan.

α-Phenylglyoxalphenylhydrazon $C_6H_5C(NNHC_6H_5)CHO$(?), F. 142°, aus Phenylglyoxal mit Phenylhydrazin, das β-Hydrazon $C_6H_5COCH{:}NNHC_6H_5$, zwei leicht ineinander überführbare Modificationen, F. 138° und 114°, aus Benzoylessigsäure (S. 377) mit Diazobenzol (B. **22**, 2557; **34**, 2001).

Phenylglyoxalphenylosazon $C_6H_5.C{:}(N.NHC_6H_5).CH{:}(N.NHC_6H_5)$, F. 152°, entsteht auch aus Benzoylcarbinol (B. **22**, 2558). **Phenylglyoxalmethylphenylosazon,** F. 152° (B. **21**, 2597).

p-Toluylformaldehyd $CH_3C_6H_4CO.CH(OH)_2$, F. 101° (B. **22**, 2560).

Anthroxanaldehyd $C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]C{-}CHO \\ [2]\dot{N}{>}O\end{array}\right.$, F. 72°, entsteht aus o-Nitrophenylglycidsäure (S. 372) (B. **16**, 2222) (vgl. Anthranil S. 294).

β-Ketonaldehyde. Als β-Ketonaldehyd fasste man früher die als *Formylacetophenon* oder *Benzoylacetaldehyd* bezeichnete Verbindung auf, in der jedoch ebenso wie im Formylaceton ein ungesättigtes Ketol, Oxymethylenacetophenon (s. d.) vorliegt, das später bei den Verbindungen mit ungesättigter Seitenkette abgehandelt wird. Das Oxymethylenacetophenonnatrium giebt mit Hydroxylaminchlorhydrat das **Benzoylacetaldoxim** $C_6H_5.CO.CH_2.CH{:}N.OH$, F. 86°, das mit Essigsäureanhydrid: Cyanacetophenon (S. 334), mit Acetylchlorid das isomere Phenylisoxazol (s. d.) liefert.

γ-Ketonaldehyde: **Benzoylpropionaldehyd** $C_6H_5CO.CH_2CH_2CHO$, Kp. 245°.

5. Phenylparaffindiketone.

α-Diketone oder *Orthodiketone* entstehen aus ihren Monoximen, den Phenylisonitrosoketonen (vgl. Phenylglyoxal) durch Destillation mit verdünnten Säuren oder durch Erwärmen mit Amylnitrit (B. **21**, 2177).

Acetylbenzoyl $C_6H_5.CO.CO.CH_3$, Kp. 214°, gelbes, stechend riechendes Oel, entsteht auch durch Oxydation der beiden stereoisomeren Phenylmethylglycole (S. 355) mit NO_3H (B. **21**, 2119, 2176; **43**, 855). **Acetylbenzoylacethydrazon** $CH_3CO.C(NNHCOCH_3)C_6H_5$, F. 154°, löst sich in Natronlauge zu dem Na-Salz einer Pseudoform (B. **36**, 3187). **α-Oximidopropiophenon** $C_6H_5CO.C:(NOH).CH_3$, F. 113°, aus Methylbenzoylessigester mit salpetriger Säure oder durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf eine alkalische Lösung von Isonitrosoaceton, wahrscheinlich unter Zwischenbildung eines Phenylazoaldoxims (B. **40**, 737):

$$CH_3COCH:NOH \longrightarrow [CH_3COC(:NOH).N:NC_6H_5] \longrightarrow CH_3COC(:NOH)C_6H_5.$$

β-Oximidopropiophenon, *Isonitrosophenylaceton* $C_6H_5C:(NOH)COCH_3$, entsteht aus Phenylaceton (S. 262) mit Amylnitrit und Natriumalkoholat. **Phenylmethylglyoxim** $C_6H_5C:(NOH)C:(NOH)CH_3$, F. 118° (A. **291**, 280). **p-Methoxyphenylmethylglyoxim** $CH_3O[4]C_6H_4C(NOH).C(NOH)CH_3$, F. 206° u. Z., entsteht neben dem entsprechenden **Hyperoxyd**, F. 97°, aus Anethol (S. 394) mit salpetriger Säure (A. **329**, 262).

β-Diketone oder *Metadiketone* entstehen neben Acetophenon 1. durch Spaltung der Benzoylacetessigester (B. **16**, 2239), 2. durch Condensation von Säureestern und Ketonen mittelst Natriumaethylat (Claisen, B. **20**, 2178). Die Phenyl-β-diketone verhalten sich wie die aliphatischen β-Diketone. Sie lösen sich in Aetzalkalien, wodurch sie leicht von anderen Diketonen unterschieden werden können, werden durch Eisenchlorid rot gefärbt und condensiren sich mit Hydroxylamin zu *Isoxazolen*, mit Phenylhydrazin zu *Pyrazolen* (s. d.).

Benzoylaceton, *Acetylacetophenon* $C_6H_5CO.CH_2COCH_3$, F. 60°, Kp. 261°, ist mit Wasserdampf leicht flüchtig. Es entsteht aus Benzoylacetessigester, aus Aethylbenzoat und Aceton oder Aethylacetat und Acetophenon mit alkoholfreiem Natriumaethylat. Ueber die Addition von CNH an Benzoylaceton z. B. **27**, 1571; über die Einwirkung von Harnstoff und Guanidin s. J. pr. Ch. [2] **48**, 489. Die Cu-Verbindung des Benzoylacetons giebt mit SCl_2: Thiobenzoylaceton $S[CH(COCH_3)COC_6H_5]_2$, F. 95°, mit S_2Cl_2: Dithiobenzoylaceton $S_2[CH(COCH_3)COC_6H_5]_2$, F. 118° (C. 1903 II, 243). **o-Nitrobenzoylaceton**, F. 55° (A. **221**, 332). **Benzoylnitroaceton**, in Form seines Oxims $C_6H_5C(NOH).CH(NO_2)COCH_3$, entsteht aus Benzylidenaceton mit N_2O_3 (B. **36**, 3021).

Propionyl-, Butyryl-, Isobutyryl-, Valerylacetophenon, $Kp._{30}$ 172°, $Kp._{24}$ 174°, $Kp._{26}$ 170°, $Kp._{30}$ 183° (B. **20**, 2181).

Phenylacetylaceton $C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.CO.CH_3$, Kp. 266°, entsteht durch Spaltung von Phenacetyl-acetessigester (B. **18**, 2137).

γ-Diketone. **Acetophenonaceton**, *Phenacylaceton* $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$, gelbes, nicht unzersetzt kochendes Oel, entsteht durch Spaltung von Acetophenonacetessigester (S. 381) (B. **17**, 2756). Als γ-Diketon (s. Bd. I) geht es leicht in Phenylmethyl-furfuran, -thiophen und -pyrrol über.

Triketone: **Phenylmethyltriketon**, *Phenyltriketobutan*, $Kp._{24}$ 138°, ist ein rotgelbes Oel, verbindet sich sehr leicht mit Wasser zu einem farblosen Hydrat, F. 54—58°, auch mit Acetylaceton u. ä. K. bildet es Additionsproducte; es reducirt Kupfersalze. Das Phenyltriketobutan wurde gewonnen durch Spaltung seines Dimethylamidoanils $C_6H_5COC[NC_6H_4N(CH_3)_2]COCH_3$,

F. 99°, das aus Benzoylaceton mit Nitrosodimethylanilin entsteht. Mit Diazobenzol bildet Benzoylaceton Phenylazobenzoylaceton $C_6H_5COC(HN_2C_6H_5)COCH_3$, F. 99°, mit salpetriger Säure:

Isonitrosobenzoylaceton $C_6H_5COC(NOH)COCH_3$, F. 125°. Durch Reduction mit Zink und Schwefelsäure erhält man aus letzterem Benzoylamidoaceton und hieraus mit salpetriger Säure Benzoylacetondiazoanhydrid $N\langle{}^{O-CCH_3}_{N-\ddot{C}COC_6H_5}$, F. 66°. Dieses Diazoanhydrid wird durch Ammoniak in Essigsäure und Diazoacetophenon (S. 359), durch Kochen mit Wasser unter Umlagerung in Stickstoff, CO_2 und Benzylmethylketon $C_6H_5CH_2COCH_3$ gespalten; weitere Umsetzungen s. heterocyclische Verbindungen: *Furo*[ab]*diazole* (A. **325**, 136).

Phenacyldiacetylmethan $C_6H_5COCH_2CH(COCH_3)_2$, F. 58°, aus Phenacylbromid und Acetylacetonnatrium, ist zugleich 1,3- und 1,4-Diketon, giebt daher sowohl *Isoxazole* und *Pyrazole*, als *Furfurane* und *Pyrrole* (C. 1902 I, 1164).

Tetraketone: **Benzalbisacetylaceton** $C_6H_5CH[CH(COCH_3)_2]_2$ entsteht durch Condensation von Benzaldehyd mit Acetylaceton bei Gegenwart von Piperidin und ist in den 6 möglichen allotropen Modificationen der *Keto*- und *Enol*formen mit den dazu gehörigen *Cis*- und *Trans*formen erhalten worden (C. 1900 I, 1099).

6. Phenylparaffinalkoholsäuren.

A. **Monoxyalkoholsäuren.** Aehnlich wie die aliphatischen Alkoholsäuren entstehen auch Phenylalkoholcarbonsäuren 1. durch Reduction entsprechender Ketonsäuren, 2. aus Aldehyden und Ketonen (B. **12**, 815) durch Anlagerung von Blausäure und Verseifung der α-Oxysäurenitrile, 3. aus den entsprechenden monohalogensubstituirten Säuren, 4. aus ungesättigten Monocarbonsäuren u. s. w.

α- und β-**Oxysäuren. Mandelsäure, Phenylglycolsäure** $C_6H_5.\overset{*}{C}HOH.CO_2H$ ist isomer mit den Kresotinsäuren (S. 325) und den Oxymethylbenzoësäuren (S. 337) oder Carbinolbenzoësäuren. Sie enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und tritt daher wie die Gährungsmilchsäure in einer inactiven spaltbaren und zwei optisch activen Modificationen auf.

Paramandelsäure, *inactive Mandelsäure*, F. 118°, entsteht 1. aus Benzaldehyd, Blausäure und Salzsäure (B. **14**, 239, 1965), 2. aus Benzoylameisensäure (S. 373) durch Reduction mit Natriumamalgam, 3. aus Phenylchloressigsäure beim Kochen mit Alkalien (B. **14**, 239), 4. aus ω-Dibromacetophenon oder Phenylglyoxal (S. 361) durch Einwirkung von Alkalien: $C_6H_5CO.CHO \longrightarrow C_6H_5CHOH.CO_2H$.

Die Bildung von Alkohol und Carbonsäure, die sich bei der Einwirkung von Alkalilauge auf Benzaldehyd extramolecular vollzieht (S. 248), geht bei dem Uebergang des Phenylglyoxals in Mandelsäure intramolecular vor sich. Ueber die Bildung der Paramandelsäure aus Links- und Rechtsmandelsäure siehe weiter unten.

100 T. Wasser lösen 15,9 T. Paramandelsäure bei 20°. Durch verdünnte Salpetersäure wird sie zunächst zu Benzoylameisensäure, dann zu Benzoësäure oxydirt. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure geht sie in Phenylessigsäure (S. 269), mit Chlor- und Bromwasserstoffsäure in Phenylchlor- oder Phenylbromessigsäure über. Ueber Zersetzung der Mandelsäure durch Schwefelsäure s. C. 1903 II, 284.

Links- und Rechtsmandelsäure schmelzen bei 133°. Sie besitzen gleich grosses, aber entgegengesetztes moleculares Drehungsvermögen. Gegen Reagentien verhalten sie sich wie Paramandelsäure. Die Linksmandelsäure, *natürliche Mandelsäure*, entsteht aus Amygdalin (s. d.) beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure (1848 Wöhler, A. **66**, 240). Durch Gährung von paramandelsaurem Ammonium mit *Penicillium glaucum* wird die Linksmandelsäure aufgezehrt und es hinterbleibt die Rechtsmandelsäure. Durch einen *Schizomyceten* wird dagegen aus Paramandelsäure erst die Rechtsmandelsäure zerstört und Linksmandelsäure bleibt übrig (Lewkowitsch, B. **17**, 2723). Eine directe Spaltung von Paramandelsäure in Rechts- und Linksmandelsäure kann durch Krystallisation des Cinchoninsalzes bewirkt werden (vgl. auch B. **34**, 469). Mengt man Rechts- und Linksmandelsäure in aequimolecularen Mengen, so entsteht inactive Paramandelsäure. Erhitzt man Rechts- oder Linksmandelsäure im Rohr auf 160°, so werden sie in inactive Mandelsäure umgewandelt.

Eine directe Umwandlung der beiden activen Formen ineinander gelingt auf folgendem Wege. Aus d-Mandelsäure entsteht mit PCl_5 l-Phenylchloressigsäure, aus diesem mit NH_3 d-Phenylalanin, das mit salpetriger Säure in l-Mandelsäure übergeht (Walden'sche Umkehrung vgl. Bd. I). Auf demselben Wege gelingt die Umwandlung der l-Mandelsäure in die rechtsdrehende Form (C. 1909 II, 23).

Abkömmlinge der Paramandelsäure: Methyl- und Aethylester, F. 52° und 34° (B. **28**, 259). Amid, F. 131° (B. **25**, 2212). Hydrazid, F. 132°, liefert mit salpetriger Säure das sehr zersetzliche Azid, welches mit Alkohol im Gegensatz zu anderen Carbonsäureaziden in Benzaldehyd, N_2 und Allophansäureester zerfällt (B. **34**, 2794). Methylaethersäure, F. 71°. Dimethylaetherester, Kp. 246° (A. **220**, 40), Diaethylaetherester s. C. 1899 II, 622. Acetylmandelsäure, F. 80°. Acetylmandelsäure-chlorid, $Kp._{12}$ 132°, -amid, F. 112°, -anilid, F. 117,5°, -aethylester, F. 74° (A. **368**, 57). **Mandelsäurechloralid**, F. 82° (A. **193**, 40). **Diphenylglycolid** $C_6H_5CH\langle{}^{O.CO}_{CO.O}\rangle CHC_6H_5$, F. 240°, entsteht aus Mandelsäure in Pyridin mit Phosgen (B. **35**, 3642).

Mandelsäurenitril $C_6H_5.CH(OH).CN$, Oel, F. —10°, zerfällt bei 170° in Blausäure und Benzaldehyd. Wie die Mandelsäure ist auch ihr Nitril in einer rechts- und linksdrehenden Form erhalten worden, aus denen durch Verseifen unter Umkehrung der Drehungsrichtung active Mandelsäuren entstehen. Mit rauchender Salzsäure geht das Mandelsäurenitril beim Stehen in das Amid, beim Erhitzen in Phenylchloressigsäure über (B. **14**, 1967). Mit Benzaldehyd condensirt es sich in verschiedener Weise: durch Einwirkung von alkoholischer verd. Salzsäure zu $C_6H_5CH[OCH(CN)C_6H_5]_2$, mittelst aetherischem HCl zu Diphenyloxazol (s. d.) und Benzylidenmandelsäureamid $C_6H_5CH:NCOCH(OH)C_6H_5$ (B. **29**, 207; R. 791; **35**, 1590).

Abkömmlinge der Mandelsäure sind das **Trichlormethyl- und Tribrommethylphenylcarbinol** $CCl_3CH(OH)C_6H_5$, $Kp._{25}$ 155° und $CBr_3CH(OH)C_6H_5$, F. 78°; diese Verbindungen wurden analog dem Acetonchloroform (s. Bd. I) durch Vereinigung von Benzaldehyd mit CCl_3H und CBr_3H mittelst Aetzkali, oder durch Einwirkung von C_6H_5MgBr auf Chloral hergestellt; sie können in Mandelsäure und andrerseits durch Reduction mit Zinkstaub auch in Styrol und Halogenstyrole (S. 390) übergeführt werden (C. 1900 II, 326); beim Kochen mit Kaliumcarbonat zerfallen sie in $CHCl_3$ bez. $CHBr_3$ und Benzaldehyd (C. 1908 I, 1388).

p-**Dimethylamidophenyl-trichloraethylalkohol** $(CH_3)_2NC_6H_4CH(OH)CCl_3$ entsteht aus Dimethylanilin und Chloral (B. **19**, 365); p-**Dimethylamidomandelsäurenitril** $(CH_3)_2N[4]C_6H_4CH(OH)CN$, F. 114°, aus p-Dimethylamidobenzaldehyd (B. **35**, 3571).

p-**Brom-** und p-**Jodmandelsäure**, F. 117° und 133° (B. **24**, 997; **23**, 3467). o-, m-, p-**Nitromandelsäure**, F. 140°, 119° und 126° (B. **20**, 2203; **22**, 208). Ueber ein eigenartiges Reductionsproduct des o-Nitromandelsäurenitrils s. B. **41**, 373.

o-**Amidomandelsäure**, *Hydrindinsäure* $NH_2[2]C_6H_4CH(OH)CO_2H$ ist in freiem Zustand nicht beständig. Ihr Natriumsalz $C_8H_8NO_3Na + H_2O$ entsteht durch Reduction von Isatin mit Natriumamalgam, aus seiner concentrirten Lösung scheiden Säuren das

Dioxindol, o-*Amidomandelsäurelactam* $C_6H_4\begin{cases}[1]CH(OH)CO \\ [2]NH —— \end{cases}$ ab, das sich auch durch Kochen von Isatin und Zinkstaub, Wasser und etwas Salzsäure bildet, **Acetyldioxindol**, F. 127°, giebt mit Barytwasser o-**Acetamidomandelsäure** $CH_3CONH[2]C_6H_4CH(OH)CO_2H$, F. 142°, die auch durch Reduction von Acetylisatinsäure entsteht. Durch Jodwasserstoffsäure oder Natriumamalgam wird sie in Oxindol (S. 302) umgewandelt.

o-**Oxymandelsäure**, syrupöse Masse, aus Salicylaldehyd, Blausäure und aus o-Oxyphenylglyoxylsäure; aus Helicintetraacetat mit HCN und darauffolgender Verseifung entsteht eine optisch active Oxymandelsäure (C. 1902 II, 214); o-Oxymandelsäurelacton, F. 49°, Kp. 237° (B. **14**, 1317; **17**, 974). p-**Methoxymandelsäure**, F. 93°, aus Anisaldehyd (B. **14**, 1976). 2,5-**Dioxymandelsäure**, F. 143° u. Z., durch Reduction der Hydrochinonglyoxylsäure (C. 1907 II, 901).

Phenylchloressigsäure $C_6H_5.CHCl.CO_2H$, F. 78°, aus Mandelsäure beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 140°, aus Trichlormethylphenylcarbinol (s. o.) mit Kalilauge (C. 1897 I, 1014) und aus ihrem Chlorid mit Wasser. Chlorid $C_6H_5CHCl.COCl$, $Kp._{45}$ 125°, aus Mandelsäure mit PCl_5 (A. **279**, 122).

Phenylbromessigsäure $C_6H_5.CHBr.CO_2H$, F. 83°. Aethylester, $Kp._{10}$ 145° (B. **24**, 1877), geht mit Cyankalium erhitzt in Diphenylbernsteinsäureester über. Chlorid, $Kp._{18}$ 118°. Nitril, aus Benzylcyanid und Brom, geht beim Erhitzen für sich in Stilben, mit Cyankalium in Stilben oder in Dicyandibenzyl, mit alkoholischem Kali in Stilbendicarbonsäure oder Diphenylmaleïnsäure über.

Phenylnitroessigester und **Phenylnitroacetonitril** entstehen in Form ihrer Natriumsalze $C_6H_5C(NOONa)CO_2C_2H_5$ und $C_6H_5C(NOONa)CN$ aus Phenylessigester und Benzylcyanid mit Aethylnitrat und Natriumalkoholat; die freien Säuren sind sehr zersetzlich, beim Verseifen mit Natronlauge wird Phenylnitromethannatrium (S. 239) erhalten; durch Reduction von Phenylnitroacetonitrilnatrium mit Zinkstaub entsteht Isonitrosobenzylcyanid $C_6H_5C(NOH)CN$ (B. **35**, 1755; **42**, 1930).

Phenylamidoessigsäure $C_6H_5\overset{*}{C}H(NH_2).CO_2H$, F. 256°, zerfällt beim Destilliren in CO_2 und Benzylamin. Sie entsteht 1. aus Phenylbromessigsäure mit wässerigem Ammoniak (B. **11**, 2002), 2. aus ihrem Nitril beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (B. **13**, 383), 3. durch Reduction des Oxims oder des Phenylhydrazons der Benzoylameisensäure (A. **227**, 344). Mit Hilfe der d-Camphersulfosäure oder durch Spaltung der Formylverbindung, F. 180°, mittelst Cinchonin oder Chinin, konnte die Phenylamidoessigsäure in ihre optisch activen Componenten, $[\alpha]_D^{20} \pm 157,8°$, zerlegt werden. Die l-Säure entsteht auch durch partielle Vergährung der rac. Säure mit Hefe (B. **41**, 1286, 2071). Methylester, F. 32°. Cyclisches Doppelsäureamid

(s. Bd. I) $C_6H_5.CH\langle{}^{CO-NH}_{NH-CO}\rangle CH.C_6H_5$, F. 274° u. Z. (B. **24**, 4149). Nitril, gelbes, allmählich krystallinisch erstarrendes Oel. Sehr zersetzlich. Es entsteht aus Mandelsäurenitril und Ammoniak.

Durch Einwirkung von Methylamin, Anilin und ähnlichen Basen auf Phenylbromessigsäure wurden alkylirte und phenylirte Phenylamidoessigsäuren erhalten (B. **15**, 2031). Vom Phenylbromessigsäurechlorid ausgehend sind eine Anzahl von Di- und Polypeptiden wie Phenylglycylglycin, Phenylglycylalanin etc. dargestellt worden (A. **340**, 190).

α-Anilidophenylessigsäurenitril $C_6H_5CH(NHC_6H_5)CN$, F. 85°, wird leicht aus Benzylidenanilin (S. 252) und Blausäure, sowie aus Mandelsäurenitril mit Anilin erhalten; es vereinigt sich mit Benzaldehyd beim Kochen mit alkoholischem Kali zur *Benzyliden*verbindung des entsprechenden Säureamids:

$$C_6H_5CH(NHC_6H_5)CN + C_6H_5CHO = C_6H_5CH(NHC_6H_5)CON{:}CHC_6H_5;$$

letztere sehr beständige Substanz entsteht daher auch bei der Einwirkung von Cyankali auf ein Gemisch von Benzylidenanilin und Benzaldehyd (B. **31**, 2699). **p-Dimethylamidophenylanilidoacetonitril** $(CH_3)_2NC_6H_4CH(NHC_6H_5)CN$, F. 114° (B. **35**, 3572).

Urethanophenylacetonitril $C_6H_5CH(NHCO_2C_2H_5)CN$, F. 83°, aus Mandelsäurenitril mit Urethan und Chlorzink (B. **34**, 370).

Von den Alphylglycolsäuren möge noch die **p-Isopropylmandelsäure**, aus Cuminaldehyd, Blausäure und Salzsäure dargestellt, angeführt werden, die mittelst Chinin ebenfalls in ihre activen Isomeren zerlegt wurde (B. **26**, R. 89).

Phenyloxypropionsäuren, Phenylmilchsäuren sind vier Structurisomere denkbar und bekannt, die sämmtlich ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten:

CO_2H	CO_2H	CO_2H	CO_2H
$C_6H_5.\dot{C}OH$	$\dot{C}HOH$	$C_6H_5.\dot{C}H$	$\dot{C}H_2$
$\dot{C}H_3$	$C_6H_5.\dot{C}H_2$	$\dot{C}H_2OH$	$C_6H_5.\dot{C}HOH$
α-Phenylmilchsre, Atrolactinsäure	β-Phenylmilchsäure	α-Phenylhydracrylsre, Tropasäure	β-Phenylhydracrylsäure.

1. **Atrolactinsäure,** *α-Phenylmilchsäure* $C_9H_{10}O_3 + {}^1/_2H_2O$, schmilzt wasserhaltig bei 68°, wasserfrei bei 94°. Sie entsteht beim Kochen von α-Bromhydratropasäure mit Sodalösung, aus Hydratropasäure (S. 270) mit MnO_4K, aus ihrem Nitril, dem Additionsproduct von Blausäure an Acetophenon durch Kochen mit verdünnter Salzsäure (B. **14**, 1980); ihr Aethylester, Kp. 259°, entsteht auch aus Phenylglyoxylsäureester (S. 373) mit Methylmagnesiumjodid (C. 1902 II, 1359). Die Säure zerfällt mit conc. Salzsäure gekocht in Wasser und Atropasäure. Beim Stehen mit conc. Salz- oder Bromwasserstoffsäure entstehen **α-Chlor-** und **α-Bromhydratropasäure**, F. 73° und 93° (A. **209**, 3). **α-Amidohydratropasäure** sublimirt bei 260° ohne zu schmelzen (B. **14**, 1981).

2. **Tropasäure,** *α-Phenylhydracrylsäure* ist in einer inactiven, spaltbaren und zwei optisch activen Modificationen bekannt.

Die **inactive Tropasäure,** F. 117°, entsteht aus den Alkaloïden Atropin und Hyoscyamin beim Erwärmen (60°) mit Barytwasser, neben Tropin (s. d.) (A. **138**, 233; B. **13**, 254). Synthetisch wurde sie aus Atropasäure, dem Spaltungsproduct der Atrolactinsäure, bereitet, indem man dieselbe mit conc. Salzsäure in β-Chlorhydratropasäure umwandelte, die mit Kaliumcarbonatlösung gekocht in inactive Tropasäure übergeht.

$$\underset{\text{Atrolactinsäure}}{C_6H_5.\overset{CO_2H}{\dot{C}}OH \atop \dot{C}H_3} \longrightarrow \underset{\text{Atropasäure}}{C_6H_5.\overset{CO_2H}{\dot{C}} \atop \ddot{C}H_2} \xrightarrow{HCl} \underset{\beta\text{-Chlorhydratropasäure}}{C_6H_5.\overset{CO_2H}{\dot{C}}H \atop \dot{C}H_2Cl} \xrightarrow[CO_3K_2]{H_2O} \underset{\text{Tropasäure.}}{C_6H_5.\overset{CO_2H}{\dot{C}}H \atop \dot{C}H_2OH}$$

Rechts- und Linkstropasäure, F. 128° und 123°, lassen sich durch fractionirte Krystallisation ihrer Chininsalze trennen, und werden so aus r-Tropasäure dargestellt. Das schwerer in verdünntem Alkohol lösliche rechtstropasaure Chinin schmilzt bei 186°, das linkstropasaure Chinin bei 178° (B. **22**, 2591).

β-**Chlor**- und β-**Bromhydratropasäure**, F. 87° und 93°. β-**Amidohydratropasäure**, F. 119° (A. **209**, 3).

3. **β-Phenylmilchsäure**, *Benzylglycolsäure* $C_6H_5CH_2.CH(OH)CO_2H$, F. 97°, entsteht aus Phenylacetaldehyd mit Blausäure und Salzsäure und beim Erhitzen von Benzyltartronsäure (S. 383). Mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt zerfällt sie in Phenylacetaldehyd (S. 250) und Ameisensäure.

α-**Bromhydrozimmtsäure** $C_6H_5CH_2.CHBr.CO_2H$, F. 49°, entsteht aus Benzylmalonsäure durch Bromiren und CO_2-Abspaltung. Chlorid, $Kp._{12}$ 133° (B. **39**, 3999).

Phenylalanin, *β-Phenyl-α-amidopropionsäure* $C_6H_5.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$, sublimirt bei langsamem Erhitzen unzersetzt, bei raschem Erhitzen entsteht Phenylaethylamin und ein cyclisches Doppelsäureamid $C_6H_5CH_2.CH\langle{CO-NH \atop NH-CO}\rangle CH.CH_2C_6H_5$, F. 290° (A. **219**, 188; **271**, 169). Es findet sich in seiner linksdrehenden Form $[\alpha]_D^{20}$—35,1° neben Asparagin (s. Bd. I) in Keimlingen von *Lupinus luteus*, entsteht auch durch Fäulniss oder durch chemische Spaltung von Eiereiweiss, Caseïn, Leim, und kann aus Gemengen mittelst seiner schwerlöslichen Phosphorwolframsäureverbindung abgeschieden werden (C. 1902 II, 272). Synthetisch bildet es sich in optisch inactiver Form aus seinem Nitril, dem Product der Einwirkung von Ammoniak auf das Nitril der β-Phenylmilchsäure, mit Salzsäure, ferner durch Reduction von α-Amidozimmtsäure (B. **17**, 1623) und von α-Isonitroso-β-phenylpropionsäure (A. **271**, 169), aus Phtalimidobenzylmalonester $C_6H_4(CO)_2NC(CH_2C_6H_5)(CO_2R)_2$ durch Spaltung (C. 1903 II, 33), sowie durch Einwirkung von Ammoniak auf α-Bromhydrozimmtsäure. Aus dem so gewonnenen inactiven Phenylalanin kann durch partielle Vergährung mit Hefe oder durch Spaltung der Formylverbindung mittelst Brucin, d- und l-Phenylalanin, $[\alpha]_D^{20}$ + 35°, erhalten werden (A. **357**, 2; C. 1908 I, 1632). **Benzoylphenylalanin**, F. 182°, aus Benzoylamidozimmtsäure durch Reduction (A. **275**, 15); ebenso wird **Phenacetylphenylalanin** $C_6H_5CH_2CH(NHCOCH_2C_6H_5)COOH$, F. 126°, gewonnen, welches ausserdem in eigentümlicher Reaction bei der Einwirkung von Ammoniak auf Phenylbrenztraubensäure (S. 377) entsteht (A. **307**, 146). Phenylalaninaethylester, $Kp._{10}$ 143° (C. 1901 I, 679).

Eine grössere Anzahl von Di- und Polypeptiden, welche den Phenylalanincomplex enthalten, wie Phenylalanylglycin, Phenylalanylphenylalanin, Leucylglycylphenylalanin etc., sind nach den in Bd. I beschriebenen Methoden von activem und inactivem Phenylalanin, oder vom α-Bromhydrozimmtsäurechlorid ausgehend dargestellt worden (A. **354**, 1; **357**, 1).

o- und p-**Nitrophenylmilchsäure** entstehen beim Nitriren von Phenylmilchsäure. Die o-Säure giebt bei der Reduction **Oxyhydrocarbostyril** (S. 302, 370) $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2-CH.OH \\ [2]NH \quad \dot{C}O\end{cases}$, F. 197°, die p-Säure: p-**Amidophenylmilchsäure** $NH_2[4]C_6H_4CH_2.CH(OH)CO_2H$, F. 188° u. Z.

o-**Oxyphenylmilchsäure**, *Salicylmilchsäure* $HO[2]C_6H_4CH_2CH(OH)CO_2H$, syrupöse Masse. Sie entsteht aus o-Oxyphenylbrenztraubensäure (S. 377) mit Natriumamalgam (B. **18**, 1188). Ihr inneres Phenolalkoholanhydrid ist die **Hydrocumarilsäure** $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2.CH.CO_2H \\ {[2]}O\text{——}\end{cases}$, F. 118°, das Reductionsproduct der Cumarilsäure (A. **216**, 166). p-**Oxyphenylmilchsäure**, F. 144°, entsteht aus p-Amidophenylalanin mit überschüssiger salpetriger Säure (A. **219**, 226).

2,4-**Dioxyphenylmilchsäure**, *Hydrochinonmilchsäure*, F. 87° s. C. 1907 II, 901). p-**Jodphenylalanin**, F. 270° u. Z., s. C. 1909 I, 70; B. **42**, 3411.

p-**Nitrophenylalanin** $NO_2[4]C_6H_4CH_2.CH(NH_2)CO_2H$, zersetzt sich bei 240°. Es wird durch Nitriren von Phenylalanin erhalten.

p-**Amidophenylalanin** $NH_2[4]C_6H_4CH_2.CH(NH_2).CO_2H$, entsteht aus p-Nitrophenylalanin und p-Nitrophenyl-α-nitroacrylsäure durch Reduction.

Tyrosin, p-*Oxyphenylalanin* $HO[4]C_6H_4CH_2\overset{*}{C}H(NH_2)CO_2H$, F. 235°, $[\alpha]_D = -8{,}64°$. Es findet sich in der Leber bei gestörter Function, in der Milz, Pankreasdrüse und in altem Käse (τυρός). Es entsteht aus vielen tierischen Substanzen, wie Harn, Haaren, Eiweiss, beim Kochen mit Salzsäure oder Schwefelsäure, beim Schmelzen mit Kali oder durch Fäulniss neben Leucin, Asparagin u. a. m. Darstellung vgl. C. 1908 I, 1691. Künstlich wurde es aus p-Amidophenylalanin mit der aequimolecularen Menge salpetriger Säure, sowie durch Spaltung des synthetisch gewonnenen Benzoyltyrosins (s. u.) erhalten.

Geschichte. Entdeckt wurde das Tyrosin von Liebig, der es 1846 durch Schmelzen von frisch bereitetem Käse mit Kali erhielt (A. **57**, 127; **62**, 269). Der Aufbau des Tyrosins, vom Phenylacetaldehyd ausgehend, gelang 1883 E. Erlenmeyer sen. und Lipp (A. **219**, 161).

Aufbau des Tyrosins: 1. *Phenylacetaldehyd* (S. 250) giebt mit Blausäure *Phenylmilchsäurenitril*, das sich mit Ammoniak zu dem *Nitril* des *Phenylalanins* umsetzt. Letzteres geht mit Salzsäure in *Phenylalanin* über, aus dem durch Nitriren p-Nitrophenylalanin entsteht. Behandelt man das Reductionsproduct des p-Nitrophenylalanins, das p-*Amidophenylalaninchlorhydrat*, mit der aequimolecularen Menge salpetriger Säure, so liefert es *Tyrosin*:

		CN		CN		CO_2H		CO_2H		CO_2H		CO_2H
CHO		$CH.OH$		$CH.NH_2$		$CHNH_2$		$CHNH_2$		$CHNH_2$		$CHNH_2$
CH_2	→	CH_2	→	CH_2	,	CH_2	→	CH_2	→	CH_2	→	CH_2
C_6H_5		C_6H_5		C_6H_5		C_6H_5		$C_6H_4[4]NO_2$		$C_6H_4[4]NH_2$		$C_6H_4[4]OH$
Phenylacetaldehyd		Phenylmilchsäurenitril		Phenylamidopropionitril		Phenylalanin		p-Nitrophenylalanin		p-Amidophenylalanin		Tyrosin.

2. Ein bequemerer Weg zur Synthese des Tyrosins wurde neuerdings von E. Erlenmeyer jun. gefunden: p-*Oxybenzaldehyd* condensirt sich mit *Hippursäure* (S. 275) durch Einwirkung von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid zu einem inneren Anhydrid der p-*Oxy-α-benzoylamidozimmtsäure* $HOC_6H_4CH{:}C(NHCOC_6H_5)COOH$, welche bei der Reduction mit Na-amalgam Benzoyltyrosin $HOC_6H_4CH_2CH(NHCOC_6H_5)COOH$, F. 192°, liefert. Letzteres ist racemisch und lässt sich mittelst der Brucin- bezw. Cinchoninsalze in l- und d-Benzoyltyrosin, F. 162°, zerlegen. Das l-Benzoyltyrosin giebt durch Zerlegung mit 10 pct. Salzsäure ein mit dem natürlichen identisches l-*Tyrosin*, das d-Benzoyltyrosin liefert d-*Tyrosin* $[\alpha]_D = +8{,}64°$; aus dem rac. Benzoyltyrosin entsteht rac.-*Tyrosin*, identisch mit dem bei der obigen Synthese aus p-Amidophenylalanin erhaltenen Product (A. **307**, 138; B. **32**, 3638).

Eigenschaften und Verhalten. Das Tyrosin löst sich in 150 Teilen kochenden Wassers und krystallisirt in feinen, seideglänzenden Nadeln; in Alkohol ist es sehr schwer löslich, in Aether unlöslich. Beim Kochen der wässerigen Lösung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd entsteht ein gelber Niederschlag, der nach Zugabe von mit viel Wasser versetzter rauchender Salpetersäure beim Aufkochen dunkelrot gefärbt wird (empfindliche Reaction). Als Amidosäure verbindet sich Tyrosin mit Säuren und Basen zu Salzen. Auf 270° erhitzt zerfällt es in CO_2 und Oxyphenylaethylamin $C_6H_4(OH)CH_2.CH_2.NH_2$. Mit KOH geschmolzen zerfällt es in Paraoxybenzoësäure, NH_3 und Essigsäure; durch Fäulniss entsteht Hydroparacumarsäure (S. 327), durch salpetrige Säure p-Oxyphenylmilchsäure (A. **219**, 226).

Eine grosse Zahl von Di- und Polypeptiden (vgl. Bd. I) sind durch Combination von activem und inactivem Tyrosin mit anderen Amidosäuren synthetisch dargestellt worden (B. **41**, 2840, 2860). Auch auf analytischem Wege, durch Hydrolyse des Seidenfibroïns mit Salzsäure hat man ein den Tyrosincomplex enthaltendes Dipeptid, das Glycyltyrosin und ein Tetrapeptid (?) aus 2 Mol. Glycin, 1 Mol. d-Alanin und 1 Mol. l-Tyrosin isolirt (B. **40**, 3544).

Sehr bemerkenswert ist das natürliche Vorkommen von inactivem 3,5-**Dijodtyrosin** $OH[4]J_2[3,5]C_6H_2CH_2.CH(NH_2).CO_2H$, F. 213°, das zuerst aus der Koralle *Gorgonia Carolinii* isolirt wurde (C. 1896 I, 864) und daher auch als *Jodgorgosäure* bezeichnet wird. Synthetisch ist sie durch Jodirung von Tyrosin in alkalischer Lösung dargestellt worden (C. 1905 I, 1388). Ueber Polypeptide mit 3,5-Dijod-l-tyrosin s. B. **41**, 1237.

4. β-**Phenylhydracrylsäure**, *gew. Phenylmilchsäure* $C_6H_5CH(OH)CH_2CO_2H$, F. 93°, entsteht aus β-Bromhydrozimmtsäure beim Kochen mit Wasser (A. **195**, 138), durch Einwirkung von Bromessigester und Zink auf Benzaldehyd (C. 1909 I, 847) und durch Reduction von Benzoylessigester, sowie von α-Chlor-β-phenylhydracrylsäure, dem Additionsproduct von ClOH an Zimmtsäure, mit Natriumamalgam. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt sie, ähnlich den aliphatischen β-Oxysäuren, schon bei 190° in Wasser und Zimmtsäure neben wenig Styrol. Beim Zusammenbringen mit conc. Halogenwasserstoffsäuren geht sie in β-Halogenhydrozimmtsäuren (s. u.) über.

α- und β-Alkylirte β-Phenylhydracrylsäuren sind durch Einwirkung von α-Bromfettsäureestern und Zink auf Benzaldehyd und aromatische α-Ketone erhalten worden:

α-Methyl-β-phenylaethylenmilchsäure $C_6H_5CH(OH)CH(CH_3)COOH$, F. 95°. **α-Dimethyl-β,p-tolylaethylenmilchsäure**, F. 112°. **α-Isopropylphenylaethylenmilchsäure**, F. 107° C. 1898 I, 668, 884; 1900 II, 533; 1902 I, 1293; 1903 II, 566; B. **40**, 1589; **41**, 5).

o-, m-, p-**Nitrophenyl-milchsäure** oder *-hydracrylsäure* $NO_2C_6H_4.CH(OH).CH_2.CO_2H$, F. 126°, 105°, 132°, entstehen aus den drei Nitro-β-bromhydrozimmtsäuren (s. u.) durch Behandlung mit Natriumcarbonat, wobei in der Kälte zugleich o-, m-, p-**Nitrophenylmilchsäurelacton**, *-hydracrylsäurelacton* $NO_2C_6H_4\overset{O-}{C}H.\overset{CO}{C}H_2$, F. 124°, 98°, 92°, gebildet werden, welche zu der nur in wenigen Vertretern bekannten Gruppe der β-Lactone (vgl. S. 371) gehören (B. **17**, 595, 1659).

Die o-Nitrophenylmilchsäure bildet sich auch aus dem o-Nitrophenylmilchsäurealdehyd (S. 358) durch Oxydation mit Silberoxyd (B. **16**, 2206). Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 190° geht sie in o-Nitrozimmtsäure über. Ihr Lacton zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO_2

und o-Nitrostyrol. Durch Reduction der o-Nitrophenylhydracrylsäure entsteht **β-Oxyhydrocarbostyril** (S. 302, 367).

β-Chlor-, β-Brom-, β-Jodhydrozimmtsäure $C_6H_5.CHX.CH_2CO_2H$, F. 126°, 137° und 120°, entstehen aus Zimmtsäure durch Addition von Halogenwasserstoffsäuren in Wasser oder Eisessig (B. **11**, 1221) und aus β-Phenylhydracrylsäure (s. o.). Beim Erhitzen oder beim Kochen mit Wasser zerfallen die freien Säuren in Halogenwasserstoff und Zimmtsäure; beim Neutralisiren mit kohlensauren Alkalien werden sie schon in der Kälte in Halogenwasserstoff, CO_2 und Styrol $C_6H_5.CH:CH_2$ gespalten.

o-, m-, p-**Nitro-β-bromhydrozimmtsäure** $NO_2C_6H_4CHBr.CH_2.CO_2H$ entstehen durch Addition von Bromwasserstoff in Eisessig an die drei Nitrozimmtsäuren (B. **17**, 596, 1494) (s. auch Nitrophenylmilchsäurelactone S. 369).

β-Hydroxylaminohydrozimmtsäure $C_6H_5CH(NHOH).CH_2COOH$, F. 166° u. Z., entsteht durch Anlagerung von freiem Hydroxylamin an Zimmtsäure. Durch Oxydation mit ammoniakalischer Silberlösung geht sie in *γ-Phenylisoxazolon* (s. d.), mit salpetriger Säure in *N-Oxy-γ-phenylisoxazolidon* über (B. **39**, 3515). Bei der Reduction liefert sie

β-Amidohydrozimmtsäure $C_6H_5CH(NH_2).CH_2COOH$, F. 231°; giebt mit salpetriger Säure β-Phenylhydracrylsäure (B. **38**, 2316).

γ-Phenyl-α-amidobuttersäure $C_6H_5CH_2.CH_2CH(NH_2)COOH$, F. 295°, durch Reduction des Benzylbrenztraubensäureoxims (B. **39**, 1478).

γ- und δ-Oxysäuren. Von den Phenyloxybuttersäuren an sind γ-Oxysäuren bekannt, die leicht in Lactone übergehen.

γ-Phenyl-γ-oxybuttersäure $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$, F. 75°, zerfällt schon bei 65—70° langsam in Wasser und ihr Lacton, F. 37°, Kp. 306°. Sie entsteht aus β-Benzoylpropionsäure (S. 379) (B. **15**, 889) und aus Phenylbrombuttersäure. Ihr Lacton bildet sich beim Kochen von Phenylisocrotonsäure und von Phenylparaconsäure mit verdünnter Schwefelsäure (A. **228**, 178; B. **29**, R. 14; **33**, 3519). Ueber die Beziehungen des m-**Tolylbutyrolactons** $CH_3C_6H_4\overline{CHCH_2CH_2COO}$ zum **Cannabinol**, dem giftigen Harz aus indischem Hanf, *Cannabis indica*, s. C. 1899 I, 118.

α-Phenyl-γ-oxyvaleriansäure, nur als flüssiges Lacton beständig (B. **17**, 73).

γ-Phenyl-γ-valerolacton, $Kp._{16}$ 169°, aus Laevulinsäureester und Phenylmagnesiumbromid (C. 1902 II, 1359).

δ-Phenyl-γ-oxyvaleriansäure, F. 101°, Lacton, F. 33° (A. **268**, 94).

β-Benzyl-γ-oxyvaleriansäure, F. 75°, Lacton, F. 85° (A. **254**, 215), aus Benzallaevulinsäure.

α-Benzyl-δ-oxyvaleriansäure (B. **24**, 2447).

B. **Dioxyalkoholsäuren** werden hauptsächlich durch Oxydation von Phenylolefincarbonsäuren mit Kaliumpermanganat erhalten (A. **268**, 44; **283**, 338). Die beiden denkbaren Phenylglycerinsäuren sind bekannt:

Atroglycerinsäure, *α-Phenylglycerinsäure* $CH_2OH.C(C_6H_5)(OH).CO_2H$, F. 146°, entsteht aus α,β-Dibromhydratropasäure beim Kochen mit überschüssigen Alkalien und aus Benzoylcarbinol (S. 358) mittelst Blausäure und Salzsäure (B. **16**, 1292). Sie zerfällt in der Hitze in CO_2 und Phenylacetaldehyd.

Dibromhydratropasäure $CH_2Br.C(C_6H_5)Br.CO_2H$, F. 115°, aus Atropasäure mit Brom. Sie zerfällt beim Kochen mit Wasser in Acetophenon, CO_2 und HBr.

Styceriusäure, *β-Phenylglycerinsäure* $C_6H_5.\overset{*}{C}HOH.\overset{*}{C}HOH.CO_2H$, enthält zwei asymmetrische C-Atome und tritt daher in verschiedenen Modificationen auf. Eine Säure, F. 121°, erhält man durch Verseifung mit alkoholischem

Kali aus ihrem Dibenzoylaethylester $C_6H_5CH(OCOC_6H_5)CH(OCOC_6H_5)COOC_2H_5$, F. 109°, dem Einwirkungsproduct von Silberbenzoat auf Zimmtesterdibromid; verseift man den Dibenzoylester mit wässeriger Lauge, so entsteht eine Säure, F. 141° u. Z., welche auch durch Oxydation der Zimmtsäure mit MnO_4K erhalten wird, in Aether schwerer löslich ist und bei vorsichtiger Benzoylirung ihres Aethylesters einen Dibenzoylester vom F. 85° liefert, während Benzoylirung bei höherer Temperatur Umlagerung in den Ester vom F. 109° bewirkt. Beide Säuren neben einander erhält man bei der Einwirkung von Alkalien auf Phenyl-α-chlormilchsäure aus der dabei als Zwischenproduct auftretenden Phenylglycidsäure (S. 372). Die Säure F. 121° ist racemisch und lässt sich mittelst des Strychninsalzes in zwei optische Antipoden: d- und l-Stycerinsäure, F. 167°, $[\alpha]_D = +31{,}08°$ und —30,23° zerlegen, während die Säure F. 141° bisher nicht zerlegt werden konnte (B. **30**, 1600). Für die Bestimmung der Configuration der beiden Säuren ist es von Bedeutung, dass bei der Oxydation der gewöhnlichen fumaroïden Zimmtsäure mit MnO_4K die Säure F. 141° entsteht, während die maleïnoïde Allozimmtsäure (S. 404) die Säure F. 121° liefert (B. **41**, 2411) (vgl. Bd. I unter Weinsäuren). Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zerfallen die Säuren in CO_2 und Phenylacetaldehyd. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure, conc. HCl oder Essigsäureanhydrid entsteht unter Wasserabspaltung Phenylbrenztraubensäure (B. **43**, 1032). Mit Bromwasserstoffsäure giebt die Säure F. 121° eine Phenyl-β-brom-α-oxypropionsäure vom F. 157°, während die Säure F. 141° eine Bromoxysäure vom F. 165° liefert.

Benzalphenylglycerinsäureester $C_6H_5\dot{C}H\text{—}O.CH(C_6H_5).O\text{—}\dot{C}H.CO_2C_2H_5$, entsteht in zwei stereoisomeren Formen, F. 104° und 61°, durch Einwirkung von Diazoessigester auf Benzaldehyd. Die durch Verseifung erhaltenen Benzalphenylglycerinsäuren, F. 132° und 156°, werden durch Essigsäure in Benzaldehyd und die Phenylglycerinsäuren, F. 121° und 141°, gespalten. Letztere liefert beim Schütteln mit Benzaldehyd und 50pctiger SO_4H_2 wieder die Benzalphenylglycerinsäure F. 156° (B. **43**, 1024).

p-**Nitrophenylglycerinsäure**, F. 167°, entsteht aus p-Nitrophenylglycidsäure. o-**Amidophenylglycerinsäure**, F. 218°.

Phenyl-α-chlor-β-milchsäure $C_6H_5.CH(OH).CHCl.CO_2H + H_2O$, F. 56°, wasserfrei F. 86°, entsteht aus Zimmtsäure und unterchloriger Säure. Mit Natriumamalgam behandelt, geht sie in Phenylmilchsäure, mit Alkalien in Phenylglycidsäure und in Phenylglycerinsäure, mit rauchender Salzsäure in Phenyldichlorpropionsäure über (B. **22**, 3140).

Phenyl-α-brom-β-milchsäure $C_6H_5.CH(OH).CHBrCO_2H + H_2O$, wasserfrei: F. 125°, entsteht aus Phenyldibrompropionsäure beim Kochen mit Wasser (B. **13**, 310). Sie wurde mittelst Cinchonin in zwei optisch active Componenten zerlegt (B. **24**, 2831; **32**, 2375).

Phenyl-α-jod-β-milchsäure $C_6H_5.CH(OH).CHJ.CO_2H$, F. 137° u. Z., entsteht aus Zimmtsäure mit wässeriger Chlorjodlösung (B. **19**, 2464). o- und p-**Nitrophenyl-α-chlor-β-milchsäure**, F. 119° und 165°. Die o-Verbindung giebt mit Natriumamalgam Indol (B. **13**, 2261; **19**, 2646).

β-Phenyl-α-amidohydracrylsre, *Phenylserin* $C_6H_5.CH.(OH).CH(NH_2).CO_2H + H_2O$, Zersetzung 194°, entsteht aus ihrer Benzylidenverbindung, dem mit Natronlauge erhaltenen Condensationsproduct von Benzaldehyd und Glycocoll, durch Säuren, neben einer leichter löslichen stereoisomeren Säure (A. **307**, 84). Die isomere

β-Phenyl-β-amidomilchsäure, *Phenylisoserin* $C_6H_5CH(NH_2).CH(OH).CO_2H$, F. 241° u. Z., erhält man durch Anlagerung von NH_3 an phenylglycidsaures

Natrium in der Kälte. In der Hitze entsteht eine stereoisomere (?) Säure, F. 221° (B. **39**, 791).

β-Phenyl-β-chlor-α-oxypropionsäure $C_6H_5.CHCl.CH(OH).CO_2H$, F. 141°, und **Phenyl-β-brom-α-oxypropionsäure** (s. oben) entstehen aus Phenylglycerinsäure mit rauchenden Halogenwasserstoffsäuren (B. **16**, 1290). o- und p-**Nitrophenyl-β-chlormilchsäure**, F. 125° und 167°, aus den entsprechenden Glycidsäuren mit rauchender Salzsäure (B. **19**, 2646). o-**Nitrophenyl-β-brommilchsäure**, F. 135° (B. **17**, 221).

Zimmtsäuredichlorid, α,β-*Dichlorhydrozimmtsäure* $C_6H_5.CHCl.CHCl.CO_2H$, F. 163°, entsteht aus Zimmtsäure mit Chlor in CS_2 und aus Phenyl-α-chlormilchsäure mit rauchender Salzsäure (B. **14**, 1867).

Allozimmtsäuredichlorid, zähes Oel, mittelst Strychnin in zwei optisch active Componenten spaltbar (B. **27**, 2041).

Zimmtsäuredibromid, α,β-*Dibromhydrozimmtsäure*, F. 195°, giebt beim Kochen mit Wasser CO_2, Phenylacetaldehyd, Zimmtsäure und Phenyl-α-brommilchsäure; sie wurde mittelst Strychnin in zwei optisch active Componenten zerlegt (B. **26**, 1664). Methylester, F. 117°, Aethylester, F. 76° (B. **22**, 1181; C. 1903 II, 115).

Allozimmtsäuredibromid, F. 91—93°, mittelst Cinchonin in zwei optisch active Componenten spaltbar (B. **27**, 2039). Methylester, F. 53°.

o- und p-**Nitro-α,β-dibromhydrozimmtsäure**, F. 180° und 217°. o- und p-Aethylester, F. 71° und 110° (A. **212**, 151).

o-**Methoxyzimmtsäuredibromid**, F. 170°, **Piperonylsäuredibromid**, F. 156°; in diesen Dibromiden ist ähnlich wie bei den Pseudophenolhaloïden und den Dibromiden der Olefinphenole das dem Phenylkern benachbarte Bromatom auffallend reactionsfähig (B. **39**, 27; **40**, 2174).

Phenylglycidsäure $C_6H_5.\overline{CH.O.CH}.CO_2H$, F. 84° (B. **43**, 1035), entsteht aus α- und β-Chlorphenylmilchsäure mit Alkalien, sowie durch Condensation von Benzaldehyd mit Chloressigester mittels Natriumaethylat oder Natriumamid. Die Phenylglycidsäure zerfällt leicht in CO_2 und Phenylacetaldehyd, beim Kochen mit Wasser entsteht ausserdem Phenylglycerinsäure (S. 370). Durch heisse concentrirte Salzsäure wird die Phenylglycidsäure zum Teil in die isomere Phenylbrenztraubensäure (S. 377) umgelagert (B. **33**, 3001). Aus den optisch activen Phenyl-α-brommilchsäuren wurden die optisch activen Phenylglycidsäuren in Form ihrer Natriumsalze erhalten.

Eine grössere Anzahl homologer Phenylglycidsäureester wurde durch Condensation von aromatischen Aldehyden und Ketonen mit Chloressigester oder Chlorpropionsäureester mittelst Natriumaethylat oder Natriumamid dargestellt (C. 1905 I, 346; 1906 I, 669; B. **38**, 699). Die durch Verseifen entstehenden freien Säuren zerfallen ebenso wie die Phenylglycidsäure selbst leicht in CO_2 und Aldehyde bez. Ketone (S. 248, 259). β-**Methyl-** und **Aethylphenylglycidsäureaethylester**, $Kp._{12}$ 148° und 149°. α-**Methylphenylglycidsäureaethylester**, $Kp._{18}$ 153°.

o-**Nitrophenylglycidsäure** $NO_2[2]C_6H_4\overline{CH.O.C}HCO_2H + H_2O$, F. 94°, wasserfrei F. 125°, aus o-Nitrophenylchlormilchsäure mit alkoholischem Kali, und aus o-Nitrophenylmilchsäureketon mit Natriumhypochlorit (A. **284**, 135), zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und *Indigo*. Beim Kochen mit Wasser giebt sie Anthranil und Anthroxanaldehyd (S. 361) (B. **19**, 2649).

γ-Phenyl-α-oxybutyrolacton $C_6H_5\overline{CH.CH_2.CH(OH)COO}$, F. 125°, aus Benzoylbrenztraubensäure durch Reduction mit Natriumamalgam, wird durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in β-Benzoylpropionsäure (S. 379) umgelagert (B. **35**, 3767).

C. **Trioxyalkoholsäuren.** **γ-Phenyltrioxybuttersäure** $C_6H_5[CH.OH]_3CO_2H$ geht leicht in ein Lacton, F. 116°, über, das bei der Reduction Phenyltetrose (S. 358) giebt. Die γ-Phenyltrioxybuttersäure wird von dem Dibromid des Zimmtaldehydcyanhydrins ausgehend erhalten (B. **25**, 2556; A. **319**, 206).

7. Phenylparaffinaldehydcarbonsäuren.

Wie bei den aliphatischen ungesättigten Ketolen, Oxyolefincarbonsäuren und Oxyketoncarbonsäuren (vgl. Bd. I) auseinandergesetzt wurde, bilden sich sog. Oxymethylenverbindungen bei der Condensation von Aceton, Essigester, Acetessigester und anderen Körpern mit Ameisenester bei Gegenwart von Natriumaethylat. Da sich diese Verbindungen in mancher Hinsicht wie Aldehyde verhalten, so nahm man ursprünglich in ihnen die Aldehydogruppe an und erst der ausgesprochene säureartige Character hat dazu geführt, sie als *Oxymethylen*verbindungen aufzufassen. Bemerkenswert ist die Entstehung zweier isomerer Ester bei der Condensation von Phenylessigester und Ameisenester durch Natriumaethylat. Beide Ester liefern mit Phenylhydrazin dieselben Verbindungen. Der eine Ester ist flüssig, der andere fest. Die beiden Formen sind, besonders in Lösungen, leicht in einander umwandelbar. Die flüssige Form ist diejenige der Metallverbindungen, sie unterscheidet sich von der festen durch die stark blauviolette Eisenchloridreaction und reagirt leichter mit Phenylcyanat. Man nimmt an, dass die flüssige der *Enol*-, die feste der *Aldo*-form des Formylphenylessigesters entspricht (W. Wislicenus, A. **312**, 34; vgl. auch B. **39**, 203).

Oxymethylenphenylessigsäureaethylester $CH(OH):C(C_6H_5).CO_2C_2H_5$, flüssig, $Kp._{16}$ 144°, wird durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt; seine Natriumverbindung giebt mit Benzoylchlorid ein flüssiges labiles α-Benzoat $CH(OCOC_6H_5):CH(C_6H_5)CO_2C_2H_5$, welches beim Destilliren in ein *geometrisch* isomeres stabiles β-Benzoat, F. 88°, umgewandelt wird. **Methylester**, F. 41°.

Phenylformylessigsäureaethylester $CHO.CH(C_6H_5).CO_2C_2H_5$, schmilzt bei 70° (vgl. C. 1900 I, 1098; A. **312**, 37), dabei in den flüssigen isomeren Ester übergehend. **Methylester**, F. 73° (C. 1900 I, 122).

8. Phenylparaffinketoncarbonsäuren.

Man kann die Phenylketoncarbonsäuren wie die aliphatischen Ketoncarbonsäuren in α-, β-, γ-Ketoncarbonsäuren einteilen und in jeder dieser Gruppen Untergruppen bilden, je nachdem die Ketongruppe unmittelbar mit dem Benzolkern verbunden ist oder nicht.

A. **α-Ketoncarbonsäuren** entstehen durch Oxydation 1. von Ketonen, 2. von Glycolen, 3. von Ketonalkoholen, 4. von Alkoholcarbonsäuren, kernsynthetisch 5. aus den Ketonsäurecyaniden durch Verseifung mit kalter conc. Salzsäure, 6. aus Benzolen durch Einwirkung von Chloroxalsäureestern bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (B. **20**, 2045; C. 1898 I, 26, 42).

Phenylglyoxylsäure, *Benzoylameisensäure* $C_6H_5.CO.CO_2H$, F. 65°, isomer mit den Phtalaldehydsäuren, entsteht durch Oxydation von Acetophenon mit Ferricyankalium (B. **20**, 389), von Phenylglycol, Benzoylcarbinol und Mandelsäure mit Salpetersäure:

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_5CO.CH_3 \\ C_6H_5CH(OH).CH_2OH \end{array}\right\rangle \rightarrow C_6H_5COCOOH \leftarrow \left\langle\begin{array}{l} C_6H_5CO.CH_2OH \\ C_6H_5CH(OH)CO_2H. \end{array}\right.$$

Zuerst wurde sie kernsynthetisch durch Verseifen des Benzoylcyanides, ihres aus Benzoylchlorid und Quecksilber- oder Silbercyanid dargestellten Nitrils, erhalten (Claisen). Ihr Aethylester entsteht durch Einwirkung von Chloroxalsäureester auf Quecksilberdiphenyl, oder auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Die Phenylglyoxylsäure ist in Wasser leicht löslich. Sie zerfällt beim Destilliren in CO und Benzoësäure, zum geringeren Teil in CO_2 und Benzaldehyd. Durch Erhitzen mit Anilin wird sie in CO_2 und Benzylidenanilin (S. 252) gespalten; diese auch bei den kernsubstituirten Phenylglyoxylsäuren glatt verlaufende Reaction kann zur Darstellung von Aldehyden dienen. Mit thiophenhaltigem Benzol und conc. Schwefelsäure versetzt, wird die Phenylglyoxylsäure tiefrot, später blauviolett gefärbt; ähnlich reagiren alle Derivate der Säure, auch *Isatin* (s. u.).

Als Ketonsäure verbindet sich die Phenylglyoxylsäure mit Natriumbisulfit und mit Blausäure (s. Phenyltartronsäure). Mit Natriumamalgam wird sie zu Mandelsäure, mit Jodwasserstoffsäure zu Phenylessigsäure reducirt. Mit H_2S entsteht $S[SCH(C_6H_5)COOH]_2$, woraus mit Alkali **Thiophenylessigsäure** $C_6H_5.CH(SH)COOH$, Oel, erhalten wird (C. 1903 II, 1271).

Methylester, Kp. 247°. Aethylester, Kp. 257°. α-Amid, F. 90°. β-Amidhydrat $C_6H_5.CO.CONH_2+H_2O$. F. 64°. γ-Amid, F. 134° (B. **12**, 633; **20**, 397). Anilid, F. 63°, aus γ-Benzilmonoxim (s. d.) mit PCl_5.

Benzoylcyanid $C_6H_5.CO.CN$, F. 32°, Kp. 207°, entsteht bei der Destillation von Benzoylchlorid mit Cyanquecksilber, sowie durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf eine aetherische Lösung von Blausäure bei Gegenwart von Pyridin, neben seinem Dimeren (s. u.) (B. **31**, 1023), und aus Isonitrosoacetophenon (S. 361) mit Acetylchlorid (B. **20**, 2196). Natrium in absolutem Aether verwandelt es in **Bisbenzoylcyanid** $(C_8H_5NO)_2$, F. 95° (B. **41**, 1893). Durch Alkalien wird das Benzoylcyanid in Benzoësäure und Cyankalium gespalten, mit conc. Salzsäure geht es in Benzoylameisensäure über. Ueber ein trimoleculares Benzoylcyanid $(C_8H_5NO)_3$, gelbe Nadeln, F. 194°, das man durch Umsetzung von Benzoylbromid mit Cyansilber erhält s. B. **40**, 1655.

Chlorisonitrosoacetophenon, *Benzoylformoximsäurechlorid* $C_6H_5.CO.C(:NOH)Cl$, F. 131°, aus Isonitrosoacetophenon (S. 361) durch Chloriren (B. **26**, R. 313). **Formazylphenylketon** $C_6H_5COC(N:NC_6H_5):NNHC_6H_5$, F. 142°, aus Benzoylessigsäure oder Benzoylaceton mit Diazobenzol gewonnen, wird durch Reduction in Anilin und **Benzoylamidrazon** $C_6H_5CO(NH_2):NNHC_6H_5$, F. 152°, gespalten (J. pr. Ch. [2] **65**, 139).

Benzoylcyanidanil $C_6H_5C(:NC_6H_5)CN$, F. 72°, aus Phenylanilidoacetonitril (S. 365) durch Oxydation mit Permanganat in Aceton. Aehnlich wird **p-Dimethylamidobenzoylcyanidanil**, F. 121°, gewonnen (B. **35**, 3569).

Phenylhydrazimethylencarbonsäure $C_6H_5C(\langle{NH \atop NH})CO_2H$. Das Hydrazinsalz schmilzt bei 119°. **Di-phenylglyoxylsäurehydrazon** $N_2[:C(C_6H_5)COOH]_2$. Der Diaethylester schmilzt bei 138° (J. pr. Ch. [2] **44**, 567).

Phenylglyoxylsäurephenylhydrazon, F. 153° (A. **227**, 341).

(β-), **Syn-Phenylglyoxylsäureoxim**, F. 147°. (α-), **Anti-phenylglyoxylsäureoxim**, Isonitrosophenylessigsäure $C_6H_5.C(:NOH).CO_2H$, F. 128° (B. **24**, 42). Methylester, F. 138°. Dimethylester, F. 56° (B. **16**, 519). **Benzoylcyanidoxim**, *Isonitrosobenzylcyanid* $C_6H_5.C(:NOH)CN$, F. 129°, entsteht aus Benzylcyanid mit Amylnitrit und Natriumaethylat, aus Phenylglyoxim (S. 361) durch Kochen mit Sodalösung oder direct aus ω-Dibromacetophenon mit Hydroxylamin und Alkali (B. **24**, 3504; J. pr. Ch. [2] **66**, 353).

Substituirte Benzoylameisensäuren. o- und **p-Brombenzoylameisensäure,** F. 93—103° und 108° (B. **25**, 3298; **28**, 259).

o-Nitrophenylglyoxylsäure $NO_2C_6H_4CO.CO_2H + H_2O$, F. 47°, wasserfrei, F. 122°. Amid, F. 199°. Nitril, F. 54° (B. **23**, 1577). Oxim giebt mit Wasser CO_2 und o-Nitrobenzonitril, mit Alkali gekocht Salicylsäure (B. **26**, 1252). Sie bildet zwei isomere Phenylhydrazone (B. **23**, 2080). — **m-Nitrophenylglyoxylsäure,** F. 77°. Amid, F. 151°. Nitril, F. 230° (145 mm) (B. **14**, 1186). **p-Nitrobenzoylcyanid,** F. 116°, aus Isonitroso-p-nitrobenzylcyanid durch Spaltung (J. pr. Ch. [2] **66**, 353).

o-Amidobenzoylameisensäure, *Isatinsäure* entsteht aus der o-Nitrobenzoylameisensäure durch Reduction mit Eisenvitriol und Natronlauge und aus Isatin mit Alkalien. Aus ihrem Bleisalz mit H_2S abgeschieden und unter stark vermindertem Druck bei niederer Temperatur eingedampft, bildet sie ein weisses Pulver. Beim Erwärmen der Lösung geht sie sogleich in ihr Lactam oder Lactim über, in das

Isatin, *Isatinsäurelactam* $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.CO\\ [2]NH\diagup\end{cases}$ oder *Isatinsäurelactim* $C_6H_4\begin{cases}CO\diagdown\\ N\!=\!\!\diagup\end{cases}\!C.OH$ (?), F. 201°, das zuerst durch Oxydation von Indigo erhalten wurde. Es bildet orangerote Prismen. In Aetzalkalien löst es sich unter Bildung von Salzen. Die anfangs violette Lösung wird bald gelb durch Entstehung von isatinsauren Salzen. Das Isatin verhält sich zugleich wie ein Keton.

Seine anderen Bildungsweisen und seine Derivate sind später bei den Hydroindolabkömmlingen abgehandelt. Man bezeichnet die auf die Lactamformel zurückführbaren Isatinderivate als Pseudo- oder ψ-Derivate oder n-Derivate, d. h. diejenigen, bei denen die neueingetretene Gruppe am Stickstoff steht, im Gegensatz dazu führt man die wahren Isatinderivate auf die Lactimformel zurück, weil dem freien Isatin die Lactimformel zuzukommen scheint.

Acetylisatinsäure $CH_3CO.NH[2]C_6H_4CO.CO_2H$, F. 160°, entsteht aus Acetyl-ψ-isatin (s. d.) durch Behandeln erst mit Alkalien, dann mit Säuren. **Benzoylisatinsäure,** F. 188°, aus Benzoyltetrahydrochinolin durch Oxydation mit MnO_4K (B. **24**, 772).

Acetylisatin $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.CO\\ [2]N{<}COCH_3\end{cases}$, F. 141°. **Benzoylisatin,** F. 206°.

Anthroxansäure $C_6H_4\begin{cases}[1]C{-}CO_2H\\ [2]N{>}O\end{cases}$, F. 190°, entsteht neben anderen Producten bei der Oxydation von Isatinsäure mit Sulfomonopersäure, sowie durch Reduction von o-Nitrophenylglyoxylsäure mit Zinn und Eisessig unter Zwischenbildung der unbeständigen o-Hydroxylaminophenylglyoxylsäure (B. **43**, 122) (vgl. die analogen Bildungsweisen des Anthranils S. 295). Man erhält sie ferner durch Erhitzen von o-Nitrosomandelsäurenitril mit conc. Salzsäure (B. **39**, 2344), sowie durch Oxydation von Anthroxanaldehyd (S. 361) mit MnO_4K (B. **16**, 2222). Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° zerfällt sie in geringem Grade in CO_2 und Anthranil (J. pr. Ch. [2] **81**, 254).

p-Dimethylamidophenylglyoxylsäureester $(CH_3)_2N.C_6H_4CO.CO_2C_2H_5$, F. 187°, aus Dimethylanilin, Oxalsäureester oder Aethyloxalsäurechlorid und $AlCl_3$ (B. **10**, 2081; C. 1907 II, 310); das entsprechende Chlorid entsteht aus Dimethylanilin und Oxalylchlorid; beim Erhitzen zerfällt es in CO und

p-Dimethylamidobenzoylchlorid (B. **42**, 3486). **p-Aminophenylglyoxylsäure** und ihre n-alkylirten Derivate entstehen auch aus den entsprechenden Aminophenyltartronsäuren (S. 383) durch Oxydation (C. 1901 I, 237, 239).

o-Oxyphenylglyoxylsäure $HO[2]C_6H_4COCOOH$, F. 57°, aus Isatinsäure mittelst deren Diazosulfat; mit o-Phenylendiamin condensirt sich die Säure zu o-Oxyphenyl-oxychinoxalin, welches sich in ein Lacton, das sog. Cumarophenazin, überführen und aus diesem gewinnen lässt (B. **34**, 2294):

$$\begin{matrix} HO[2]C_6H_4C{=}N \\ HO\dot{C}{=}N \end{matrix}\!\!>\!C_6H_4 \rightleftarrows \begin{matrix} C_6H_4C{=}N \\ \dot{O}{-}\dot{C}{=}N \end{matrix}\!\!>\!C_6H_4.$$

o-Acetoxyphenylglyoxylsäure, F. 101—106°, mit 1 Mol. H_2O, entsteht aus ihrem Nitril, F. 111°, dem Einwirkungsproduct von Cyansilber auf Acetylsalicylsäurechlorid (A. **368**, 80). Das dem Isatin entsprechende Lacton, das

Cumarandion $C_6H_4<{CO \atop O}>CO$, gelbliche Nadeln, F. 178°, wird durch Oxydation des sog. *Oxindigos* (s. d.) mit CrO_3 in Eisessig gewonnen (B. **42**, 199). Ein Derivat desselben ist das Isonitrosocumaranon $C_6H_4<{CO \atop O}>C{:}NOH$, F. 172° u. Z., das aus *α-Nitrocumarin* (s. d.) durch Umlagerung mittelst Natriumalkoholat erhalten wird (B. **35**, 1640, 4346). Das p-Dimethyl-amidoanil des Cumarandions $C_6H_4<{CO \atop O}>C{:}NC_6H_4N(CH_3)_2$, F. 185°, entsteht durch Condensation von Cumaranon (s. d.) mit p-Nitrosodimethylanilin. Durch HCl werden die beiden letzterwähnten Verbindungen in Hydroxylamin bez. p-Amidodimethylanilin und o-Oxyphenylglyoxylsäure gespalten (B. **44**, 124).

Thioisatin, *Thionaphtenchinon* $C_6H_4<{CO \atop S}>CO$, gelbe Prismen aus Alkohol, F. 121°, Kp. 247°, entsteht aus seinem Anil, dem Umsetzungsproduct von Dibromthioindoxyl $C_6H_4<{CO \atop S}>CBr_2$, sowie aus dem Isonitrosothio-indoxyl $C_6H_4<{CO \atop S}>C{:}NOH$, F. 172°, durch Spaltung mit verd. SO_4H_2. In Alkalien löst es sich unter Bildung von Salzen der Thiophenol-o-glyoxylsäure, die in freiem Zustande leicht wieder in das Anhydrid zurückgeht (B. **41**, 227).

p-Methoxyphenylglyoxylsäure, F. 89°, **Veratroylcarbonsäure** $(CH_3O)_2[3,4]C_6H_3CO.CO_2H$, F. 138°, und **Piperonoylcarbonsäure** $(CH_2O_2)[3,4]C_6H_3CO.CO_2H$, F. 148°, wurden durch Oxydation von Anethol, von Isoeugenolmethylaether und von Isosafrol (B. **24**, 3488) erhalten. Die Nitrile der beiden ersteren, F. 64° und 117°, sind aus Anissäurechlorid bez. Veratroylchlorid und Blausäure bei Gegenwart von Pyridin dargestellt (B. **42**, 188). 2,5-**Dioxyphenylglyoxylsäure,** F. 141°, entsteht durch Oxydation von o-Oxyphenylglyoxylsäure mit Kaliumpersulfat in alkalischer Lösung (C. 1907 II, 901).

Homologe Phenylglyoxylsäuren. Von der **m-Tolylglyoxylsäure** leitet sich das sog. **Methylisatin** $CH_3[5]C_6H_3\left\{{[1]CO.CO \atop [2]NH}\right.$, F. 184°, ab, das aus **p-Methylisatin-p-tolylimid,** F. 259°, dem Product der Einwirkung von Dichloressigsäure auf p-Toluidin, durch Kochen mit Salzsäure entsteht (B. **16**, 2262; **18**, 198).

p-Tolylglyoxylsäure . . .	F. 96°	(B. **14**, 1750; **20**, 2049).
(p-)[2,5]-**Xylylglyoxylsäure** . . .	» 75°	(C. 1898 I, 42).
(m-)[2,4]-**Xylylglyoxylsäure** . . .	» 85°	(J. pr. Ch. [2] **41**, 485).
(o-)[2,3]-**Xylylglyoxylsäure** . . .	» 92°	(B. **20**, 1766).
Mesitylglyoxylsäure . . .	» 112—116°	(B. **24**, R. 741).
[2,4,5]-**Pseudocumylglyoxylsäure**	» 75°	(B. **24**, R. 741).

2,3,4,6- u. 2,3,5,6-**Tetramethylphenylglyoxylsäure** (B. **19**, 233; **20**, 3099). **Cymylglyoxylsäure** (C. 1898 I, 42).

Phenylbrenztraubensäure $C_6H_5.CH_2.CO.CO_2H$, schmilzt bei 154° unter Entwicklung von CO_2. Sie entsteht aus α-Benzoylamidozimmtsäure (A. **275**, 8) beim Kochen mit Alkalilauge oder Salzsäure, aus Phenyloxalessigester durch Kochen mit verdünnter SO_4H_2, sowie durch Umlagerung von Phenylglycidsäure (S. 372) (A. **271**, 163). Durch Einwirkung von Ammoniak wird sie in α-Phenacetylamidohydrozimmtsäure oder Phenacetylphenylalanin umgewandelt (S. 367). Bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung zerfällt sie glatt in CO_2 und Phenylessigsäure (C. 1904 I, 194). Mit Benzaldehyd und conc. HCl vereinigt sie sich zum β,γ-Diphenyl-α-ketobutyrolacton (s. d.) (A. **333**, 160).

o-**Oxyphenylbrenztraubensäure** $HO.C_6H_4.CH_2.CO.CO_2H$ entsteht, ähnlich der Phenylbrenztraubensäure, aus α-Benzoylamido-o-oxyzimmtsäure und Natronlauge. Beim Kochen mit Säuren geht sie in ihr Lacton, das α-**Oxohydrocumarin** $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2CO\\ [2]O\text{---}CO\end{cases}$ (?), F. 152°, über (B. **18**, 1187).

Nitrosubstituirte Phenylbrenztraubensäuren erhält man synthetisch durch Condensation von Oxalester und o- oder p-Nitrotoluolen mittelst Natriumaethylat:

o-**Nitrophenylbrenztraubensäure** $NO_2[2]C_6H_4CH_2COCOOH$, F. 121°, giebt bei der Reduction n-*Oxyindol-* und weiterhin α-*Indolcarbonsäure* $C_6H_4\langle{}^{NH}_{CH}\rangle CCOOH$ (s. d.). p-**Nitrophenylbrenztraubensäure**, F. 194°; o,p- und o,m-**Methylnitrophenylbrenztraubensäure**, F. 145° und 193° (B. **30**, 1030; **31**, 387).

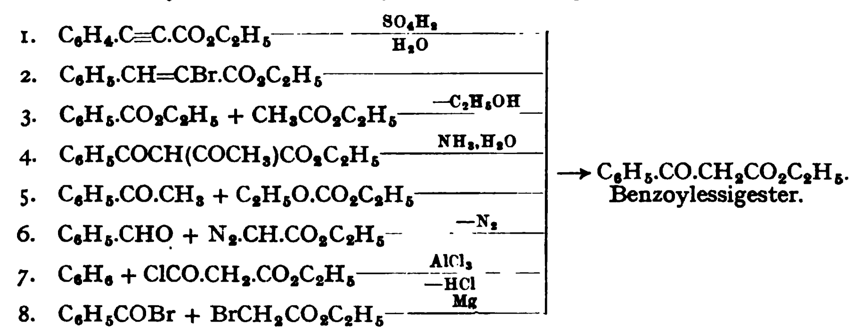
Benzylbrenztraubensäure $C_6H_5CH_2CH_2COCOOH + 1^1/_2H_2O$, F. 47°, entsteht durch Umlagerung der α-Oxyphenylcrotonsäure mittelst Natronlauge, während Salzsäure die isomere Benzoylpropionsäure (S. 379) bildet; ferner wird die Benzylbrenztraubensäure auch durch Spaltung des Benzoyloxalessigesters (S. 385) erhalten (A. **299**, 28; B. **31**, 3134).

B. **Phenylparaffin-β-ketoncarbonsäuren** entstehen 1. durch einen der Acetessigesterbildung ähnlichen Condensationsvorgang aus Benzoësäure- und Fettsäureestern, oder Acetophenon und Kohlensäureester unter Abspaltung von Alkohol bei Gegenwart von Natriumalkoholat (s. u. Benzoylessigester); 2. durch Einführung von Alphylresten mittelst Chloriden, wie Benzylchlorid, in Acetessigester (s. u. Benzylacetessigester); 3. durch Einwirkung von Benzaldehyden auf Diazoessigester (s. u. Benzoylessigester); 4. aus Malonestersäurechloriden und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (C. 1905 II, 30); 5. durch Umsetzung von Benzoylchlorid oder -bromid mit Mg-α-Halogenfettsäureestern (A. **347**, 71); 6. aus Phenylpropiolsäureester (S. 414) durch Wasseraufnahme.

Mit Hydroxylamin geben sie Oximanhydride, Lactoxime, oder Isoxazolone, mit Hydrazin und Phenylhydrazin: Hydrazinanhydride, Lactazame oder Pyrazolone.

Benzoylessigsäure $C_6H_5.CO.CH_2CO_2H$ schmilzt bei 103° unter Zersetzung in CO_2 und Acetophenon, in derselben Weise zerfällt sie beim Kochen mit verdünnten Säuren. Sie wird durch Verseifen ihres Aethylesters mit Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Durch Eisenchlorid wird sie violettrot gefärbt.

Benzoylessigester $C_6H_5.CO.CH_2.CO_2C_2H_5$, Kp.$_{11}$ 148°. Bildungsweisen: 1. Er wurde zuerst aus Phenylpropiolsäureester durch Lösen in Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser erhalten (B. **17**, 66). 2. Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf α-Bromzimmtsäureester (B. **19**, 1392). 3. Am leichtesten gewinnt man ihn aus Benzoësäureaethylester und Essigsäureester durch Einwirkung von trockenem Natriumaethylat oder Natrium (B. **20**, 653, 2179), oder 4. durch Spaltung des aus Natracetessigester mit Benzoylchlorid entstehenden Benzoylacetessigesters (S. 381) mittelst Ammoniak (A. **291**, 70). 5. In geringer Menge entsteht der Ester auch aus Acetophenon und Kohlensäureester mit Natriumaethylat. 6. Aus Diazoessigester und Benzaldehyd (B. **18**, 2373). 7. Aus Malonestersäurechlorid, Benzol und Aluminiumchlorid. 8. Aus Benzoylbromid und Magnesiumbromessigester:



Der Benzoylessigester ist unzersetzt mit Wasserdämpfen flüchtig (A. **282**, 155); er riecht nach Acetessigester. Er giebt 1. mit NH_3 ein Additionsproduct nach Art des Aldehydammoniaks, mit Aminen aber unter Wasserabspaltung: Imide wie **β-Methylimidohydrozimmtsäureester** $C_6H_5C(:NCH_3)CH_2CO_2C_2H_5$ (B. **29**, 105); 2. mit Hydrazin: 3-Phenylpyrazolon, 3. mit Phenylhydrazin: Diphenylpyrazolon, 4. mit Hydroxylamin: Phenylisoxazolon, 5. mit Harnstoff: Phenyluracil, 6. mit Guanidin: Imidophenyluracil, 7. mit salpetriger Säure: das Oxim, 8. mit Diazobenzolchlorid: das Phenylhydrazon des Benzoylglyoxylsäureesters (S. 381), 9. mit PCl_5: β-Chlorzimmtsäurechlorid. Seine Natriumverbindung giebt mit Jod: Dibenzoylbernsteinsäureester, mit Halogenalkylen: homologe Benzoylessigester (C. 1910 I, 637) und auch durch Säureradicale sind die Wasserstoffatome der CH_2-Gruppe schrittweise ersetzbar. Mit Orthoameisenester entsteht β-Aethoxyzimmtsäureester (S. 418). Das Dimethylacetal des Benzoylessigesters $C_6H_5C(OCH_3)_2CH_2CO_2CH_3$, Kp.$_{16}$ 147°, entsteht aus Phenylpropiolsäuremethylester mit alkoholischer Na-methylatlösung bei 125° (C. 1903 II, 664); Diaethylacetal, Kp.$_{13}$ 153° s. C. 1904 I, 659.

Amid, F. 112° (A. **266**, 332). Anilid, F. 107° (A. **245**, 374).

Benzoylacetonitril, *ω-Cyanacetophenon* $C_6H_5.CO.CH_2CN$, F. 80°, entsteht aus Benzoylcyanessigester (S. 384) beim Kochen mit Wasser, aus Natriumoxymethylenacetophenon mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natronlauge (B. **24**, 133) und aus Imidobenzoylacetonitril oder Imidobenzoylmethylcyanid mit Salzsäure, sowie aus Phenylisoxazol (s. d.) durch Umlagerung mittelst Alkali (B. **35**, 3671).

Imidobenzoylcyanmethyl, *Benzoacetodinitril* $C_6H_5.C(:NH)CH_2CN$, F. 86°, entsteht durch Einwirkung von Natrium auf eine trockene aetherische

Lösung von Benzonitril und Acetonitril (B. **22**, R. 327). Mit Hydroxylaminchlorhydrat geht es unter Ersatz der Imido- durch die Oximidogruppe und Addition der letzteren an die Cyangruppe in **Phenylisoxazolonimid** $\overline{O.N:C(C_6H_5).CH_2.C}(NH)$, F. 111°, über (B. **26**, R. 272). Aehnlich wirkt Phenylhydrazin (vgl. J. pr. Ch. [2] **58**, 129).

p-**Nitrobenzoylessigsäure** entsteht aus Nitrophenylpropiolsäureester (B. **17**, 326) mit SO_4H_2, schmilzt bei 135° unter Zerfall in CO_2 und p-Nitroacetophenon; der Ester der o-Nitrophenylpropiolsäure wird leicht in den isomeren *Isatogensäureester* umgewandelt. o-, m- und p-Nitrobenzoylessigester, o- flüssig, m- F. 79° und p- F. 75°, werden am besten durch Spaltung von o-, m- und p-Nitrobenzoylacetessigester dargestellt (B. **35**, 931, 933; C. 1904 I, 724).

α-**Methylbenzoylessigester**, $Kp._{225}$ 226°, giebt mit salpetriger Säure: α-Isonitrosopropiophenon (B. **21**, 2119). α-**Aethyl- und Diaethylbenzoylessigester**, $Kp._{90}$ 210° und $Kp._{150}$ 223°. **Allylbenzoylessigester**, $Kp._{100}$ 220°. **Benzoyltrimethylencarbonsäure** $C_6H_5COC\left(\begin{smallmatrix}CH_2\\CH_2\end{smallmatrix}\right)COOH$, F. 148°, zerfällt bei höherer Temperatur in CO_2 und Benzoyltrimethylen (S. 261) (B. **16**, 2128, 2136).

α-**Phenylacetessigester** $C_6H_5CH(COCH_3)COOC_2H_5$, $Kp._{11}$ 146°, entsteht durch Verseifung seines Nitrils $C_6H_5CH(COCH_3)CN$, F. 90°, des Condensationsproductes von Benzylcyanid und Essigester mittelst Natriumaethylat (B. **31**, 3160); auf analogem Wege werden **Propionylphenylessigester** $C_6H_5CH(COCH_2CH_3)CO_2C_2H_5$, $Kp._{18}$ 155°, und **Propionylbenzylcyanid**, F. 70°, dargestellt (B. **36**, 2242.)

α-2,5-**Dinitrophenyl-** und 2,4,6-**Trinitrophenylacetessigester**, F. 94° und 98°, entstehen aus 2,5-Dinitrobrombenzol und aus 2,4,6-Trinitrochlorbenzol (S. 74) mit Natriumacetessigester (A. **220**, 131; B. **22**, 990; **23**, 2720).

Benzylacetessigester $C_6H_5.CH_2.CH\langle\begin{smallmatrix}CO_2C_2H_5\\COCH_3\end{smallmatrix}$, Kp. 276°, entsteht aus Natriumacetessigester mit Benzylchlorid (A. **204**, 179) und giebt durch Ketonspaltung: Benzylaceton (B. **15**, 1875) (S. 262), durch Säurespaltung: Phenylpropionsäure (S. 270). Ueber die electrolytische Reduction des Benzylacetessigesters s. B. **40**, 3312.

C. γ- und δ-**Ketoncarbonsäuren.** β-**Benzoylpropionsäure** $C_6H_5.CO.CH_2CH_2CO_2H$, F. 116°, entsteht 1. durch Condensation von Benzol und Bernsteinsäureanhydrid mit Aluminiumchlorid (B. **20**, 1376; vgl. A. **312**, 110), 2. durch Condensation von Benzaldehyd mit Aepfelsäure oder Fumarsäure mittelst Piperidin bei 150—160° (C. 1903 I, 769); 3. durch Reduction von β-Benzoylacrylsäure (S. 420), 4. aus Benzoylisobernsteinsäure (S. 384) durch Abspaltung von CO_2, 5. aus Phenacylbenzoylessigester durch Säurespaltung, 6. aus dem Blausäureadditionsproduct des Zimmtaldehyds durch Kochen mit verdünnter Salzsäure; bei vorsichtigem Verseifen in der Kälte entsteht zunächst Phenyloxycrotonsäure, die sich beim Kochen mit Salzsäure umlagert (B. **29**, 2582; A. **299**, 23):

$$C_6H_5CH:CH.CH(OH)CN \rightarrow C_6H_5CH:CH.CH(OH)COOH \rightarrow C_6H_5CO.CH_2.CH_2COOH$$

Schliesslich 7. entsteht die Benzoylpropionsäure auch durch Umlagerung von γ-Phenyl-α-oxybutyrolacton (S. 370) (B. **36**, 2529).

Die Benzoylpropionsäure liefert durch H_2O-Abspaltung **Phenyl-Δ²-crotolacton** $C_6H_5\overline{C:CH.CH_2COO}$, F. 91°; vom Dibromid des Zimmtaldehydcyanhydrins ausgehend erhält man das isomere ölige **Phenyl-Δ¹-crotolacton**

$C_6H_5.CH.CH:CH.COO$, welches sich sehr leicht in das Δ^2-Lacton umlagert; beide Lactone werden durch Salzsäure zu Benzoylpropionsäure aufgespalten, verhalten sich jedoch verschieden gegen Permanganat, mit dem das Δ^1-Lacton Phenyltrioxybuttersäurelacton (S. 373), das Δ^2-Lacton jedoch unter Zusammenschluss zweier Molecüle ein Dilacton liefert (A. **319**, 196).

Durch Reduction geht die β-Benzoylpropionsäure in γ-Phenylbutyrolacton, durch P_2S_5 in Phenyloxythiophen (B. **19**, 553) über (vgl. Laevulinsäure Bd. I). Sie giebt zwei isomere Oxime, F. 129° und 92° (B. **25**, 1932).

α-Methyl-β-benzoylpropionsäure $C_6H_5COCH_2CH(CH_3)COOH$, F. 136°, entsteht durch Condensation von Benzol und Brenzweinsäureanhydrid mit Aluminiumchlorid (C. 1900 II, 172).

γ-Benzoylbuttersäure $C_6H_5COCH_2CH_2CH_2COOH$, F. 126°, wird aus Glutarsäurechlorid mit Benzol und Aluminiumchlorid, sowie durch *Keton*spaltung aus α-Benzoylglutarsäureester (S. 384) gewonnen (B. **31**, 2001).

α-Phenyllaevulinsäure $C_6H_5.CH\langle{}^{CO_2H}_{CH_2CO.CH_3}$, F. 126°, entsteht aus Phenylacetbernsteinsäure (B. **17**, 72; **18**, 790). **β-Benzyllaevulinsäure** $C_6H_5.CH_2.CH\langle{}^{CH_2.CO_2H}_{CO.CH_3}$, F. 98°, aus β-Benzallaevulinsäure (A. **254**, 202), s. Benzalangelicalacton. **β-Phenyl-γ-acetylbuttersäure** $C_6H_5CH\langle{}^{CH_2CO_2H}_{CH_2.COCH_3}$, F. 83°, aus Phenyldihydroresorcin mit Alkalien oder Säuren (B. **26**, 2057; A. **294**, 322), durch Condensation ihres Esters mit Natriumalkoholat entsteht wieder das Phenyldihydroresorcin.

9. Phenyl-alkoholketoncarbonsäuren. **Benzoylglycolsäure** $C_6H_5CO.CH(OH)CO_2H$, F. 125° (B. **16**, 2133).

α-Acidylphenylglycolsäureester wie **p-Tolylacetylglycolsäuremethylester** $CH_3C_6H_4C(OH)(COCH_3).CO_2CH_3$, Kp.$_{15}$ 190°, und **p-Dimethylamidophenylacetylglycolsäuremethylester** $(CH_3)_2NC_6H_4C(OH)(COCH_3)CO_2CH_3$, F. 81°, u. s. w. entstehen durch Condensation von aromatischen Kohlenwasserstoffen und Anilinen mit α,β-Diketobuttersäureester (C. 1909 I, 1795). Sie lassen sich leicht zu den entsprechenden aromatischen Aldehyden abbauen (S. 248).

Acetoxyphenylbrenztraubensäurenitril $C_6H_5CH(O.COCH_3).CO.CN$, F. 52,5°, Kp.$_{10}$ 150°, entsteht durch Erhitzen von Acetylmandelsäurechlorid mit Cyansilber (A. **368**, 77). Als Abkömmling der **Phenyloxybrenztraubensäure** ist die Säure $C_6H_5CH(NHC_6H_5)C\langle{}^{OH}_{N:CHC_6H_5}\rangle COOH$, F. 194°, zu betrachten, deren Nitril man durch Condensation von Phenylanilidoessigsäurenitril (S. 366) mit Benzaldehyd und Cyankali erhält (B. **29**, 1732; **31**, 2701).

γ-Phenyl-γ-keto-α-oxybuttersäure $C_6H_5.CO.CH_2.CH(OH).CO_2H$, F. 125°, entsteht aus ihrem Trichlorid, dem Chloralacetophenon $C_6H_5.CO.CH_2.CH(OH).CCl_3$, F. 76° (B. **25**, 557).

Von stellungsisomeren Phenylketooxybuttersäuren leiten sich die Bromirungsproducte des Phenylacetessigesters und des α-Propionylphenylessigesters (s. o.): der **α-Bromphenylacetessigester** $CH_3COCBr(C_6H_5)CO_2C_2H_5$ und **α-Propionylphenylbromessigester** $CH_3CH_2COCBr(C_6H_5)CO_2C_2H_5$ und der **γ-Bromphenylacetessigester** $CH_2BrCOCH(C_6H_5)CO_2C_2H_5$ und **γ-Brompropionylphenylessigester** $CH_3CHBrCOCH(C_6H_5)CO_2C_2H_5$ ab. Die beiden ersteren zerfallen bei der Wasserdampfdestillation in Kohlenoxyd, HBr und Atropasäureester bez. β-Methylatropasäureester (S. 409), die beiden letzteren liefern beim Erhitzen mit Wasser die Lactone, die **α-Phenyltetronsäure**

$\overline{CH_2.C(OH):C(C_6H_5)COO}$, F. 254°, und die **α-Phenyl-γ-methyltetronsäure** $\overline{CH_3CH.C(OH):C(C_6H_5)COO}$, F. 178° (B. **39**, 3929). **γ-Phenyltetronsäure** $\overline{C_6H_5CH.C(OH):CH.COO}$, F. 128°, entsteht aus dem Umsetzungsproduct von Acetylmandelsäurechlorid mit Natriummalonester durch Verseifung und CO_2-Abspaltung (A. **368**, 65).

10. Diketoncarbonsäuren. **Benzoylglyoxylsäure** $C_6H_5.CO.CO.CO_2H$; der Aethylester, orangegelbes Oel, $Kp._{13}$ 150—153°, entsteht durch Einleiten von N_2O_3 in ein Gemisch von Benzoylessigester (S. 378) und Essigsäureanhydrid. Er verbindet sich leicht mit Wasser und Alkoholen zu farblosen Hydraten bez. Alkoholaten (C. 1907 II, 233). Sein α-Oxim und α-Phenylhydrazon sind aus Benzoylessigester mit salpetriger Säure (B. **16**, 2133) und mit Diazobenzolchlorid (B. **21**, 2120) erhalten worden: **Benzoylisonitrosoessigester** $C_6H_5.CO.C(:NOH)CO_2C_2H_5$, F. 121°. **Benzoyl-α-phenylhydrazonglyoxylsäureester** $C_6H_5.CO.C(:N.NHC_6H_5)CO_2C_2H_5$, F. 65°; der aus Benzoylisonitrosoessigester durch Reduction entstehende Benzoylamidoessigester liefert beim Diazotiren: **Benzoylessigesterdiazoanhydrid** $\begin{matrix}C_6H_5C.O\\CO_2R\ddot{C}.N\end{matrix}\!\!>\!N$ (B. **36**, 3612).

Chinisatinsäure, o-Amidobenzoylglyoxylsäure $NH_2[2]C_6H_4CO.CO.CO_2H$, durch Oxydation von β,γ-Dioxycarbostyril mit Eisenchlorid gewonnen, geht bei 120° in ihr Lactam, **Chinisatin** $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.CO\\ [2]NH.\dot{C}O\end{cases}$, F. 255—260°, über (B. **17**, 985).

Benzoylbrenztraubensäure, *Acetophenonoxalsäure* $C_6H_5.CO.CH_2.CO.CO_2H$, F. 157°, wird aus ihrem Aethylester, F. 43°, dargestellt, dem Condensationsproduct von Acetophenon und Oxalsäure (B. **21**, 1131). Die alkoholische Lösung des Esters wird durch Eisenchlorid blutrot gefärbt. Benzoylbrenztraubensäurechloralid (s. B. **31**, 1306).

Kernsubstituirte Benzoylbrenztraubensäureester s. B. **34**, 2477; **36**, 2695.

Benzoylacetessigester $C_6H_5.CO.CH\!<\!\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\COCH_3\end{matrix}$ entsteht aus Benzoylchlorid und Natriumacetessigester. Er giebt bei der Spaltung Benzoylaceton bez. Benzoylessigester (S. 378). o-, m- und **p-Nitrobenzoylacetessigester** (s. A. **221**, 323; B. **35**, 931, 933).

Acetophenonacetessigsäure $C_6H_5.CO.CH_2CH\!<\!\begin{matrix}CO_2H\\COCH_3\end{matrix}$ schmilzt bei 130° bis 140° unter Zerfall in CO_2 und Acetophenonaceton (S. 362). Ihr Aethylester entsteht aus ω-Bromacetophenon (S. 359) und Natriumacetessigester (B. **16**, 2866). Der Aethylester giebt wie Acetophenonaceton leicht ein Furfuranderivat. Beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge geht er in γ-Phenyl-α-acetylcrotonlacton (S. 366) über.

ϑ-Phenacyllaevulinsäure $C_6H_5COCH_2CH_2COCH_2CH_2COOH$, F. 116°, wird durch Spaltung von *Furfuralacetophenon* $(C_4H_3O)CH:CHCOC_6H_5$ (s. d.) erhalten, liefert mit Ammoniak Phenylpyrrolpropionsäure (B. **34**, 1263).

11. Phenylparaffindicarbonsäuren. Wie die aliphatischen gesättigten Dicarbonsäuren kann man auch die Phenylparaffindicarbonsäuren in Malonsäuren, Aethylenbernsteinsäuren u. s. w. einteilen.

Phenylmalonsäuren. **Phenylmalonsäure** $C_6H_5.CH(CO_2H)_2$ schmilzt bei 152° unter CO_2-Abspaltung und Bildung von Phenylessigsäure. Ihr Ester, $Kp._{14}$ 171°, entsteht aus Phenyloxalessigester durch Kohlenoxydabspaltung (B. **27**, 1091). **Dinitrophenylmalonsäureester** $(NO_2)_2.C_6H_3.CH$

$(CO_2C_2H_5)_2$, F. 51°, entsteht durch Einwirkung von Bromdinitrobenzol auf Natriummalonsäureester (B. **21**, 2472; **22**, 1232; **23**, R. 460; **26**, R. 10).

2,4,6-**Trinitrophenylmalonsäure**, *Pikrylmalonsäure* $(NO_2)_3C_6H_2CH(COOH)_2$, F. 161°; ihr Ester tritt in 2 Mod. auf, F. 58° und 64° (B. **28**, 3066; **29**, R. 997; C. 1899 II, 25). Die intensiv braunrot gefärbten Salze des Dinitro- und Trinitrophenylmalonesters besitzen vielleicht chinoïde Structur (B. **42**, 2126). **Bromthymochinonmalonester** $[C_6O_2Br(C_3H_7)]CH(CO_2C_2H_5)_2$, F. 78°, giebt mit Metallen blaugefärbte Salze (B. **34**, 1558).

Phenylcyanessigsäure $C_6H_5CH(CN).COOH$, F. 92°; ihr Aethylester, Kp. 275°, entsteht durch Einwirkung von Na und Kohlensäureester auf Benzylcyanid. Das Amid, F. 147°, giebt bei der Behandlung mit PCl_5 **Phenylmalonsäurenitril** $C_6H_5CH(CN)_2$, F. 69°, $Kp._{21}$ 153° (C. 1904 II, 953).

Benzylmalonsäure, β-*Phenylisobernsteinsäure* $C_6H_5.CH_2.CH(CO_2H)_2$, F. 117°, entsteht aus ihrem Ester, der durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Natriummalonsäureester, durch Reduction von Benzalmalonsäure (S. 421) (A. **218**, 139), sowie durch *Kohlenoxyd*-spaltung aus Benzyloxalessigester (S. 385) gebildet wird.

o- und p-**Nitrobenzylmalonsäureester** (B. **20**, 434); die o-Säure wird durch Natronlauge zu n-Oxy-α-indolcarbonsäure condensirt (B. **29**, 639). **Methylbenzylmalonsäure** (A. **204**, 177).

β-**Phenylaethylmalonsäureaethylester** $C_6H_5(CH_3)CH.CH(COOC_2H_5)_2$, $Kp._{15}$ 230°, entsteht durch Anlagerung von CH_3MgJ an Benzalmalonester. Die Säure schmilzt bei 144° unter Zerfall in CO_2 und β-Phenylbuttersäure (C. 1905 II, 1023).

Phenylbernsteinsäuren. **Phenylbernsteinsäure** $\begin{matrix}C_6H_5.CH.CO_2H\\ \dot{C}H_2CO_2H\end{matrix}$, F. 167°, entsteht aus ω-Chlorstyrol $C_6H_5CH{:}CHCl$, sowie aus Benzalmalonsäureester mit Cyankalium (A. **293**, 338), aus Phenylacetbernsteinsäureester (S. 385), aus Phenylaethantricarbonsäure (S. 385) und aus sog. Hydrocornicularsäure (α,δ-Diphenyllaevulinsäure) durch Spaltung. Anhydrid, 2 Mod. F. 53° und 150° (M. **24**, 413; C. 1907 I, 720). Chlorid, $Kp._{12}$ 151°. Dimethylester, F. 58°, $Kp._{12}$ 161°.

Estersäuren: Bei der halbseitigen Esterificirung der Phenylbernsteinsäure, sowie auch durch Anlagerung von Methylalkohol an das Anhydrid entstehen nebeneinander ca. 75 pct. **Phenylbernstein-β-methylester-α-säure** $C_6H_5CH(CO_2H).CH_2CO_2CH_3$, F. 92°, und ca. 25 pct. **Phenylbernstein-α-methylester-β-säure** $C_6H_5CH(CO_2CH_3).CH_2CO_2H$, F. 103°. In reinem Zustande erhält man die α-Methylester-β-säure durch halbseitige Verseifung des neutralen Esters, die β-Methylester-α-säure aus dem **β-Phenyl-β-cyanpropionsäuremethylester** $C_6H_5.CH(CN).CH_2CO_2CH_3$, F. 55°, durch Verseifung der Cyangruppe. Die Constitution der beiden isomeren Estersäuren folgt aus der Umsetzung der aus ihnen mit PCl_5 erhaltenen Estersäurechloride mit Benzol und $AlCl_3$, wobei die β-Methylester-α-säure in Desylessigester (s. d.), die α-Methylester-β-säure in Phenylphenacylessigester (s. d.) übergeht (A. **354**, 117).

Phenylbernstein-β-amid-α-säure $C_6H_5CH(COOH).CH_2CONH_2$, F. 145°, entsteht durch Anlagerung von NH_3 an das Anhydrid, die isomere **Phenylbernstein-α-amid-β-säure** $C_6H_5CH(CONH_2).CH_2COOH$, F. 159°, aus der β-Phenyl-β-cyanpropionsäure (s. o.). o-**Oxyphenylbernsteinsäure**, F. 150° u. Z., aus Cumarin und Cyankali (A. **293**, 366).

Phenylmethylbernsteinsäuren $\begin{matrix}C_6H_5.CHCO_2H\\ CH_3.\dot{C}HCO_2H\end{matrix}$ wurden in zwei Modificationen erhalten: F. 170° und 192° (B. **24**, 1876).

Benzylbernsteinsäure $\begin{array}{l}C_6H_5.CH_2CH.CO_2H\\ \quad\quad\quad\ \dot{C}H_2.CO_2H\end{array}$, F. 161°, entsteht aus dem Product der Einwirkung von Benzylchlorid auf Natriumaethantri- oder -tetracarbonsäureester (B. **17**, 449), sowie durch Reduction von Phenylitaconsäure (B. **23**, R. 237). Anhydrid, F. 102°.

Phenaethylbernsteinsäure $C_6H_5CH_2CH_2CH(COOH)CH_2COOH$, F. 136°, wird durch Reduction von Styrylbernsteinsäure (S. 422), sowie aus Hydrocinnamylidenmalonsäure (S. 421) mit Cyankali erhalten.

Phenylglutarsäuren. **α-Phenylglutarsäure** $C_6H_5CH(COOH)CH_2CH_2COOH$, F. 83°, aus $C_6H_5CH(COOR)CH_2CH(COCH_3)COOR$ oder aus $C_6H_5C(COOR)_2CH_2CH_2COOR$ durch Spaltung gewonnen, geht sehr leicht in ihr Anhydrid, F. 95°, über (B. **34**, 4175).

β-Phenylglutarsäure $C_6H_5CH(CH_2COOH)_2$, F. 142°, wird durch Spaltung des β-Phenylpropan-$\alpha\alpha_1$-tri- oder -tetracarbonsäureesters, den Condensationsproducten von Zimmtester oder Benzalmalonester mit Malonester mittelst Natriumaethylat, erhalten. Durch Nitriren wird sie in ein Gemisch von o-, m- und p-**Nitrophenylglutarsäure**, F. 205°, 204° und 240°, umgewandelt; die o-Nitrosäure giebt bei der Reduction mit $SnCl_2$ und Salzsäure: **Hydrocarbostyril-γ-essigsäure** $C_6H_4\begin{cases}[1]CH(CH_2COOH).CH_2\\ [2]NH\text{———————}\dot{C}O\end{cases}$, F. 183° (B. **40**, 1586). Homologe und substituirte β-Phenylglutarsäuren entstehen leicht aus den Condensationsproducten substituirter Benzaldehyde mit Malonester und Natriumaethylat (A. **360**, 344). **β-Phenyl-α-methylglutarsäure**, F. 125°, aus dem Anlagerungsproduct von Methylmalonester an Benzalmalonester.

12. Phenyl-alkoholdicarbonsäuren.

Eine allgemeine Methode zur Darstellung derartiger Substanzen besteht in der Condensation von aromatischen Kohlenwasserstoffen, Anilinen und Phenolen mit Mesoxalsäureester oder Alloxan (s. Bd. I) unter der Einwirkung von conc. SO_4H_2 (C. 1909 I, 1560). Sie lassen sich leicht durch Oxydation zu den entsprechenden Phenylglyoxylsäuren und aromatischen Aldehyden abbauen (S. 248 u. C. 1910 I, 25).

Phenyltartronsäuremethylester $C_6H_5C(OH)(CO_2CH_3)_2$, F. 67°, $Kp._{11}$ 165°; **p-Tolyltartronsäuremethylester**, F. 72°; p-**Methoxy**- und p-**Dimethylamidophenyltartronsäuremethylester** schmelzen bei 118° und 115°.

Trinitrophenyltartronsäureester $(NO_2)_3C_6H_2C(OH)(CO_2C_2H_5)_2$, F. 117°, wird durch Oxydation des Trinitrophenylmalonesters (s. o.) mit Salpetersäure erhalten (C. 1899 II, 25).

Benzyltartronsäure $C_6H_5CH_2C(OH)(CO_2H)_2$, schmilzt bei 143° unter Zerfall in CO_2 und β-Phenylmilchsäure (S. 366). Sie entsteht aus **Benzylchlormalonsäureester**, dem Product der Einwirkung von Benzylchlorid auf Natriumchlormalonsäureester mit Kalilauge (A. **209**, 243). **α-Anilido-**, **Phenylhydrazidobenzylmalonsäureester** u. s. w. entstehen durch Anlagerung der betreffenden Basen an Benzalmalonsäureester (B. **28**, 1451; **29**, 813).

β-**Methoxybenzylmalonsäure** $C_6H_5.CH(OCH_3).CH(CO_2H)_2$ schmilzt bei 115° unter Zerfall in Methylalkohol und Benzalmalonsäure, aus deren Ester der β-Methoxybenzylmalonsäureester durch Anlagerung von Natriummethylat entsteht (B. **27**, 289).

Phenyläpfelsäuren. **α-Phenyl-α-oxybernsteinsäure** $\begin{array}{l}C_6H_5C(OH)CO_2H\\ \quad\quad\dot{C}H_2.CO_2H\end{array}$, F. 187°, entsteht aus Phenylbernsteinsäure durch Einwirkung von Brom, Phosphor und Wasser.

α-Phenyl-β-oxybernsteinsäure $\begin{array}{l}C_6H_5.CH.CO_2H\\ \dot{C}H(OH).CO_2H\end{array}$, F. 150—160°, entsteht aus Phenylformylessigester, Blausäure und Salzsäure (B. **23**, R. 573).

Benzylaepfelsäure $\begin{array}{l}C_6H_5CH_2.CHCO_2H\\ \dot{C}H(OH)CO_2H\end{array}$, F. 155°, entsteht aus dem Condensationsproduct von Chloral mit Benzylmalonsäure durch Verseifen mit KOH (B. **38**, 2737).

Phenylitamalsäure wird in Form ihrer *Lactonsäure*, der **Phenylparaconsäure** $\begin{array}{l}C_6H_5.CH.CH-CO_2H\\ \dot{O}-CO>CH_2\end{array}$, F. 109°, durch Erhitzen von Benzaldehyd mit bernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid erhalten (A. **256**, 63); Phenylparaconsäure bildet sich ferner bei der Reduction der aus Phenylaticonsäure (S. 422) gewonnenen Phenylbromparaconsäure neben einem Stereoisomeren, der **Isophenylparaconsäure**, F. 168° (B. **33**, 1294; A. **330**, 292). Beim Kochen mit Alkalien entstehen aus der Phenylparaconsäure Salze der Phenylitamalsäure, aus deren Lösung wieder Phenylparaconsäure abgeschieden wird. Mittelst Strychnin lassen sich die Phenylparaconsäure sowohl wie die Isophenylparaconsäure in optisch active Componenten zerlegen (A. **321**, 127; **330**, 292). Phenylparaconsäure zerfällt beim Destilliren in CO_2, Phenylbutyrolacton (S. 370) und Phenylisocrotonsäure (S. 408), welche weiter *α-Naphtol* (s. d.) bildet. Durch Einwirkung von Natrium oder Natriumaethylat auf Phenylparaconsäureester entsteht Phenylitaconsäure (S. 422). Durch Reduction mit HJ-Säure entstehen Benzylbernsteinsäure und Phenylbuttersäure (B. **29**, R. 15).

o-, m-, p-**Chlorphenylparaconsäure** entstehen durch Condensation der Monochlorbenzaldehyde mit bernsteinsaurem Natrium und liefern drei gechlorte Naphtole (B. **21**, R. 733). 1,3,4-**Dichlorphenylparaconsäure**, F. 138°, giebt 2 Dichlornaphtole (B. **29**, R. 224).

α- und β-**Methylphenylparaconsäure** entstehen durch Condensation von Benzaldehyd mit Brenzweinsäure und geben Methyl-α-naphtole (A. **255**, 257).

α-Phenyl-γ-valerolactoncarbonsäure $\begin{array}{l}C_6H_5.CH.CO>O\\ CO_2H.\dot{C}H.CH-CH_3\end{array}$, F. 167°, wird durch Reduction von Phenylacetbernsteinsäureester (S. 358) gewonnen (B. **18**, 791). **δ-Phenyl-δ-valerolacton-γ-carbonsäure**, F. 161°, entsteht durch Reduction der α-Benzoylglutarsäure (S. 358) und giebt bei der Destillation Δ^3-Dihydrocinnamenylacrylsäure (S. 408).

13. Phenylketondicarbonsäuren. **Benzoylmalonsäureester** $C_6H_5.CO.CH(CO_2C_2H_5)_2$ und o-**Nitrobenzoylmalonsäureester** erhält man durch Einwirkung von Benzoylchlorid und von o-Nitrobenzoylchlorid auf Natriummalonsäureester (B. **20**, R. 381). Letzterer giebt durch Reduction Chinolinderivate (B. **22**, 386).

Benzoylcyanessigsäuremethylester $C_6H_5.CO.CH<^{CO_2CH_3}_{CN}$, F. 74°, entsteht aus Cyanessigsäuremethylester (Bd. I) und Benzoylchlorid. Aethylester, F. 41°, aus Benzoylessigester und Chlorcyan, giebt beim Kochen mit Wasser: Cyanacetophenon (S. 378).

Phenacetylmalonsäureester $C_6H_5CH_2.CO.CH(COOC_2H_5)_2$, aus Phenacetylchlorid und Na-Malonester, wird durch concentrirte Schwefelsäure zu *Naphtoresorcincarbonsäureester* (s. d.) condensirt (A. **298**, 374).

Benzoylisobernsteinsäureester $C_6H_5.CO.CH_2.CH(CO_2C_2H_5)_2$, aus ω-Bromacetophenon und Natriummalonsäureester (B. **18**, 3324).

α-Benzoylglutarsäureester $C_6H_5COCH(CO_2C_2H_5)CH_2CH_2CO_2C_2H_5$, $Kp._{12}$ 200—210°, aus Na-Benzoylessigester mit β-Jodpropionsäureester.

β-Benzoylglutarsäure $C_6H_5COCH(CH_2COOH)_2$, F. 122°, geht bei stärkerem Erhitzen allmählich unter Abspaltung von H_2O in das Dilacton $C_6H_5C{-}CH\langle{CH_2.COO \atop CH_2.COO}$, F. 137°, über; letzteres entsteht synthetisch aus Benzoësäureanhydrid und tricarballylsaurem Natron bei 135—140° unter Abspaltung von CO_2 und H_2O, lässt sich leicht zur β-Benzoylglutarsäure aufspalten und wird durch Natriumamalgam zu Phenylbutyrolactonessigsäure $C_6H_5CH.CH(CH_2COOH)CH_2COO$, F. 114°, reducirt (A. **314**, 58).

Phenyloxalessigester ${C_6H_5.CH.CO.CO_2C_2H_5 \atop CO_2C_2H_5}$ entsteht aus Oxalester, Phenylessigester und Natrium (B. **20**, 592): s. Phenylmalonsäure (S. 381). **Phenylcyanbrenztraubenester** $C_6H_5.CH(CN)CO.CO_2C_2H_5$, aus Oxalester, Benzylcyanid und Na (A. **271**, 172), s. Phenylbrenztraubensäure (S. 377).

Phenylacetbernsteinsäureester ${C_6H_5.CH.CO_2H \atop CH_3CO.CH.CO_2H}$, aus Natriumacetessigester und Phenylbromessigester (B. **17**, 71).

Benzylacetbernsteinsäureester ${C_6H_5CH_2 \atop CH_3CO}\rangle C\langle{CO_2H \atop CH_2CO_2H}$, aus Natriumacetbernsteinsäureester und Benzylchlorid (B. **11**, 1058).

Benzyloxalessigester ${C_6H_5CH_2CHCO_2C_2H_5 \atop COCO_2C_2H_5}$, Oel, aus Oxalester, mit Hydrozimmtester und Natriumalkoholat (B. **31**, 554).

14. Pheny-oxylketondicarbonsäuren. **Ketophenylparaconsäureester** ${O.CO.CO \atop C_6H_5CH{-}\ CHCO_2C_2H_5}$ (B. **26**, 2144).

α-Benzoyl-δ-chlor-γ-valerolacton ${CO{-\!-\!-}O \atop C_6H_5COCHCH_2.CH.CH_2Cl}$, F. 106°, aus Na-Benzoylessigester mit Epichlorhydrin erhalten, wird durch Alkali teils in Benzoësäure und γ,δ-Dioxyvaleriansäure, teils in CO_2 und **Benzoylbutandiol** $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_2OH$, F. 91°, gespalten (C. 1901 II, 237).

15. Phenylparaffintricarbonsäuren. **Phenylcarboxylbernsteinsäure, Phenylaethantricarbonsäure** ${C_6H_5.CH.CO_2H \atop CH(CO_2H)_2}$, ihr Ester entsteht aus Phenylchloressigester und Natriummalonsäureester (A. **219**, 31). Die Säure zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Phenylbernsteinsäure (B. **23**, R. 573).

α,β-Dicyan-β-phenylpropionsreaethylester $C_6H_5CH(CN).CH(CN).CO_2C_2H_5$, F. 68°, entsteht durch Condensation von Mandelsäurenitril mit Natriumcyanessigester (C. 1906 II, 1563).

α-Phenyltricarballylsäure $C_6H_5CH(COOH).CH(COOH)CH_2COOH$, F. 110°, wird durch Verseifen der Reactionsproducte von CNK auf Phenylitaconsäureester (S. 422) gewonnen (C. 1903 II, 496).

Phenylbutantricarbonsäure ${C_6H_5.CH.CH_2CO_2H \atop CH(CO_2H)CH_2CO_2H}$, trans-Form (+ $^1/_2H_2O$): F. 195°, cis-Form: F. 179°, wird durch Verseifung und CO_2-Abspaltung aus dem Condensationsproduct von Zimmtester mit Na-Cyanessigester und Bromessigester erhalten; beide Säuren liefern dieselbe Anhydridsäure F. 135° (C. 1899 II, 833). — Dieselbe Structur wird der aus dem Additionsproduct von Zimmtester mit Bernsteinsäureester gewonnenen Tricarbonsäure, F. 200° u. Z., zugeschrieben, welche jedoch ganz andere Eigenschaften aufweist (A. **315**, 219).

β-Phenylpimelin-$β_1$-essigsäure ${C_6H_5CH.CH_2CO_2H \atop CH_2.CH(CH_2CO_2H)_2}$, F. 142°, ent-

steht aus dem Condensationsproduct von Zimmtaldehyd mit 3 Mol. Natriummalonester durch Verseifen mit conc. Bromwasserstoffsäure (A. **360**, 337).

16. Phenylketotricarbonsäuren. α- und β-**Benzoyltricarballylsäure** $C_6H_5COCH(COOH)CH(COOH)CH_2COOH$ und $C_6H_5COC(COOH)(CH_2COOH)_2$; ihre Ester entstehen aus Chlorbernsteinester mit Benzoylessigester bezw. Benzoylbernsteinester mit Bromessigester und Natriumaethylat (B. **29**, R. 788).

17. Durch Condensation von Benzaldehyd und substituirten Benzaldehyden mit Acetessigestern und ähnlichen Substanzen bei Gegenwart aliphatischer Amine sind verschiedene Polyketopolycarbonsäuren der aromatischen Reihe erhalten worden, die teils durch ihre Isomerieformen, teils durch die Fähigkeit zu weiteren Condensationen von Interesse sind. Es erscheint jedoch zweifelhaft, ob diese Verbindungen noch die offene aliphatische Kette enthalten, und ob sie nicht vielmehr als cyclische Ketonalkoholcarbonsäuren der hydroaromatischen Reihe aufzufassen sind (A. **323**, 83; **332**, 22). **Benzylidenbisacetessigester** $C_6H_5CH[CH(COCH_3)CO_2C_2H_5]_2$(?), wird aus Benzaldehyd mit 2 Mol. Acetessigester sowie aus Benzylidenacetessigester und 1 Mol. Acetessigester mittelst Piperidin in 3 raumisomeren Ketoformen, β_1 F. 150°, β_2 F. 154°, β_3 F. 108°, erhalten, welche mittelst ihrer Na-Salze in die entsprechenden Ketoenolformen: α_1 F. 61°, α_2 flüssig, α_3 F. 65—67° überführbar sind; der Benzylidenbisacetessigester condensirt sich sehr leicht unter Abspaltung von H_2O zu einem *Cyclohexenon*derivat (A. **313**, 129).

Anhang. An die Phenylpolyalkohole und deren Oxydationsproducte schliessen sich eine Anzahl von Verbindungen, die sich von den zuletzt beschriebenen Körperklassen so ableiten, dass ausser der einen aliphatischen Seitenkette noch eine zweite oder mehr Gruppen, meist Carboxylgruppen, am Benzolring stehen. Die meisten der hierher gehörigen Verbindungen sind o-Derivate des Benzols, o-Phenylenderivate, teils von der o-Phtalsäure aus gewonnen, teils bei der Oxydation von Derivaten orthocondensirter Kohlenwasserstoffe, wie Inden und Naphtalin beobachtet. Es mögen folgende Verbindungen erwähnt werden, von denen einige zu den früher (S. 351) abgehandelten Dicarbonsäuren, bei denen sich die eine Carboxylgruppe am Kern, die andere in der Seitenkette befindet, in genetischen Beziehungen stehen.

18. Phenylenoxydicarbonsäuren. o-**Carbomandelsäure** $CO_2H[2]C_6H_4CH(OH)CO_2H$ zerfällt leicht in Wasser und eine Lactoncarbonsäure, die

Phtalidcarbonsäure $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH\;\;CO_2H\\CO>O\end{matrix}\right.$, F. 149°, die sich bei 180° in Phtalid und CO_2 spaltet. Sie entsteht durch Reduction der o-Carbophenylglyoxylsäure (B. **18**, 381; **31**, 373), oder durch Kochen der ω-Dibromacetophenon-o-carbonsäure $HO_2CC_6H_4COCHBr_2$, F. 132°, mit Wasser (B. **40**, 71), sowie durch Einwirkung von Alkali auf Tetrachlorhydrindon (A. **334**, 341). Substituirte Phtalidcarbonsäuren, wie 5-**Methoxy**- und 3,5-**Dimethoxyphtalidcarbonsäure** sind durch Condensation von Chloralhydrat und substituirten Benzoësäureestern mittelst Schwefelsäure und Zersetzung der zunächst entstehenden Trichlormethylphtalide durch Alkalien erhalten worden (vgl. S. 338) (A. **296**, 344).

Acetonylphtalid $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH-CH_2COCH_3\\CO>O\end{matrix}\right.$, F. 68°, aus Aceton mit Phtalaldehydsäure (C. 1898 II, 980).

Phtalidessigsäure $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH-CH_2CO_2H\\CO>O\end{matrix}\right.$, F. 150°, entsteht durch Re-

duction von Phtalylessigsäure (S. 423) (B. **10**, 1558, 2200). **Mekoninessigsäure** $(CH_3O)_2[5,6]C_6H_2\left\{\begin{matrix}[1]CH-CH_2CO_2H\\ [2]CO>O\end{matrix}\right.$ wird durch Condensation von Opiansäure mit Malonsäure, Eisessig und Natriumacetat erhalten (B. **19**, 2295).

Dihydroisocumarincarbonsäure $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_2.CHCO_2H\\ [2]CO-O\end{matrix}\right.$, F. 153°, ist isomer mit Phtalidessigsäure. Sie bildet sich bei der Oxydation von Dihydronaphtol (s. d.) mit MnO_4K (B. **26**, 1841).

Phtalidpropionsäure $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH-CH_2CH_2CO_2H\\ [2]CO>O\end{matrix}\right.$, F. 140°, entsteht durch Reduction von Phtalylpropionsäure (B. **11**, 1681).

o-**Phenylenessigglycollactonsäure** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH(CO_2H).O\\ [2]CH_2-\!\!-\!\!-CO\end{matrix}\right. + 1^1/_2H_2O$, F. 85°, aus Phenylendiessigsäure, Brom, Phosphor und Wasser (B. **26**, 223).

o-**Carbophenylglycerinsäurelacton** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH(OH).CH.CO_2H\\ [2]CO-\!\!-\!\!-O\end{matrix}\right.$, F. 202°, entsteht durch Oxydation von β-Naphtochinon mit Bleichkalklösung. Durch Erhitzen mit Salzsäure geht die Lactonsäure unter Abspaltung von Wasser in o-Carbon-α-oxyzimmtsäurelacton über (B. **27**, 198).

19. Phenylenketondicarbonsäuren. o-**Carbophenylglyoxylsäure**, *Phtalonsäure* $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.CO_2H\\ [2]CO_2H\end{matrix}\right.$, F. 144°, entsteht durch Oxydation von o-Hydrindencarbonsäure (s. d.), Naphtalin, α-Naphtol, β-Naphtol und des Oxychinons von β-Phenylnaphtalin mit MnO_4K (A. **240**, 142; B. **31**, 369). Sie giebt durch Reduction o-Carbomandelsäure (S. 386) und weiterhin Homophtalsäure (S. 351). Beim Erhitzen der Säure für sich entsteht Phtalsäureanhydrid, Phtalaldehydsäure und Biphtalyl. Beim Erhitzen mit Bisulfit wird Phtalaldehydsäure gewonnen. Ester und Estersäuren vgl. C. 1904 I, 514.

Trichloracetylbenzoësäure $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]COCCl_3\\ [2]CO_2H\end{matrix}\right.$, F. 144°, und **Tribromacetylbenzoësäure**, F. 160°, erhält man durch Einwirkung von Chlor und von Brom in Eisessig auf Phtalylessigsäure (B. **10**, 1556).

o-**Carbobenzoylessigsäure** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.CH_2CO_2H\\ [2]CO_2H\end{matrix}\right.$, F. 90° unter Zerfall in CO_2 und Acetophenon-o-carbonsäure (S. 342), entsteht aus Phtalylessigsäure beim Auflösen in überschüssiger kalter Natronlauge und Fällen mit Säuren (B. **10**, 1553). ω-**Cyanacetophenon-o-carbonsäure**, F. 136° (B. **26**, R. 371).

Benzoylcyanessigester-o-carbonsäure $CO_2H[2]C_6H_4CO.CH\left\langle\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\ CN\end{matrix}\right.$, F. 121°, aus Phtalylcyanessigester mit Soda (B. **26**, R. 370).

o-**Carbobenzoylpropionsäure** $CO_2H[2]C_6H_4COCH_2CH_2COOH$, F. 137°; das entsprechende *Doppellacton* $O.COC_6H_4CCH_2CH_2CO.O$ entsteht durch Erhitzen von Bernsteinsäureanhydrid und Phtalsäureanhydrid mit Natriumacetat (B. **11**, 1680; **18**, 3119).

20. Tri- und Tetracarbonsäuren. **Benzylmalon-o-carbonsäure**, o-*Carbobenzylmalonsäure* $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2CH(CO_2H)_2\\ CO_2H\end{matrix}\right.$ zerfällt bei 190° in Hydrozimmt-o-carbonsäure und CO_2. Ihr Diaethylester entsteht durch Reduction von Phtalylmalonsäureester (A. **242**, 37).

o-, m-, p-**Xylylendimalonsäuretetraaethylester** $C_6H_4[CH_2CH(CO_2C_2H_5)_2]_2$ durch Reduction der drei entsprechenden **Xylylendichlordimalonsäureester** $C_6H_4[CH_2CCl(CO_2C_2H_5)_2]_2$, der Producte der Einwirkung von Natriumchlor-

malonsäureester auf die ω-Xylylendibromide (B. **21**, 31). Die Xylylendimalonsäuren zerfallen beim Erhitzen in Phenylendipropionsäuren und $2CO_2$.

m-**Xylylendiacetessigester** $C_6H_4[1,3][CH_2.CH(COCH_3)CO_2R]_2$ aus m-Xylylenbromid und Na-Acetessigester (B. **34**, 2790).

21. Oxytri-, -tetra- und -pentacarbonsäuren. **Phtalyldiessigsäure** $C_6H_4\begin{cases}C[CH_2CO_2H]_2\\COO\end{cases}$, F. 158°, aus **Phtalyldimalonsäure** $C_6H_4\begin{cases}C[CH(CO_2H)_2]_2\\COO\end{cases}$ (A. **242**, 80).

Phtalidtricarbonsäure $(COOH)_2C_6H_2\begin{cases}CH-COOH\\CO>O\end{cases}$ entsteht in einem der Bildung der Uvitinsäure und der Alkylisophtalsäuren (S. 349) analogen Processe durch Condensation von Brenztraubensäure und *Diacetylglyoxylsäure* $(CH_3COO)_2CH.COOH$ mittelst Alkalien. Die Säure verliert schon beim Kochen mit Wasser CO_2 und geht in Phtaliddicarbonsäure $(CO_2H)_2C_6H_2\left\langle\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\right\rangle O$ über, welche bei der Oxydation Prehnitsäure (S. 353) liefert (A. **311**, 132).

22. Ketontricarbonsäuren. **2,6-Dicarbophenylglyoxylsäure** $(CO_2H)_2[2,6]C_6H_3CO.CO_2H$, F. 238°, durch Oxydation von Naphtalsäure (s. d.) mit MnO_4K (B. **26**, 1798) gewonnen, geht durch Reduction mit HJ und Phosphor in 2-Methylisophtalsäure (S. 349), durch Erhitzen in 2-Aldehydoisophtalsäure (S. 352), durch weitere Oxydation in Hemimellithsäure über (B. **29**, R. 282).

Iregenondi- und -tricarbonsäure $CH_3[4]C_6H_3\begin{cases}[1]C(CH_3)_2CO_2H\\[2]CO.CO_2H\end{cases}$ und $CO_2H[4]C_6H_3\begin{cases}[1]C(CH_3)_2CO_2H\\[2]CO.CO_2H\end{cases}$ (B. **26**, 2684).

Einkernige aromatische Substanzen mit ungesättigten Seitenketten.

Die im Vorhergehenden abgehandelten Benzolverbindungen enthielten gesättigte, kohlenstoffhaltige Seitenketten. An sie schliessen sich die Verbindungen mit *ungesättigten Seitenketten*, z. B.:

Phenylaethylen, Styrol . . .	$C_6H_5.CH:CH_2$
Zimmtalkohol, Styron. . . .	$C_6H_5.CH:CH.CH_2OH$
Zimmtaldehyd.	$C_6H_5.CH:CH.CHO$
Zimmtsäure.	$C_6H_5.CH:CH.CO_2H$
Phenylacetylen	$C_6H_5C\vdots CH$
Phenylacetylenalkohol. . . .	$C_6H_5C\vdots C.CH_2OH$
Phenylacetylenaldehyd . . .	$C_6H_5C\vdots C.CHO$
Phenylpropiolsäure	$C_6H_5C\vdots C.CO_2H$.

Sie lassen sich auf ähnliche Weise wie die ungesättigten aliphatischen Substanzen, durch zahlreiche Additionsreactionen in gesättigte Verbindungen überführen, wie schon in den vorausgehenden Abschnitten häufig zu erwähnen war.

Ia. Olefinbenzole.

Zur Darstellung von Olefinbenzolen, welche die Olefinbindung in Nachbarschaft zum Benzolkern enthalten, sind besonders die secundären und tertiären Phenylalkylcarbinole geeignet, welche man aus den synthetischen Acidylbenzolen (S. 259, 261) durch Reduction oder Einwirkung von Magnesiumalkyljodiden leicht bereiten kann.

Man führt diese Carbinole 1. durch Behandlung mit HCl bei 0° in die Chloride über und spaltet aus letzteren durch Erhitzen mit Pyridin HCl ab (B. **35**, 2245):

$$C_6H_5COCH_3 \longrightarrow C_6H_5CH(OH)CH_3 \longrightarrow C_6H_5CHClCH_3 \longrightarrow C_6H_5CH{:}CH_2.$$

2. Die aus den Acidylbenzolen oder Benzolcarbonsäureestern mit Magnesiumalkyljodiden entstehenden Additionsproducte spalten sich schon beim Erhitzen mit einem Ueberschuss von AlkMgJ oder beim Zersetzen mit verd. SO_4H_2 oder NH_3 unter Bildung von Olefinbenzolen (B. **35**, 2633, 3506):

$$C_6H_5COCH_3 \longrightarrow C_6H_5C{\lesssim}^{(CH_3)_2}_{OMgJ} \longrightarrow C_6H_5C{\lesssim}^{CH_2}_{CH_3}.$$

Je nach der Lage der Aethylendoppelbindung zum Benzolkern unterscheidet man Δ^1-, Δ^2-, Δ^3-Olefinbenzole oder Styrole. Die Δ^1-Styrole sind von den isomeren Δ^2- und Δ^3-Styrolen durch ein höheres spec. Gew., höheren Siedepunkt, eine anormal hohe Molecularrefraction und eine geringere Verbrennungswärme unterschieden. Sie lassen sich ferner im Gegensatz zu diesen durch Na und Alkohol leicht zu Alkylbenzolen reduciren (B. **36**, 1628, 3584; **37**, 2301; A. **373**, 288).

Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali werden die Δ^2-Styrole in die isomeren Δ^1-Styrole umgelagert. Diese Umwandlung scheint in geringem Betrage umkehrbar zu sein (C. 1905 II, 1017).

Styrol, *Phenylaethylen*, *Vinylbenzol* $C_6H_5.CH{:}CH_2$, Kp. 144°, D. 0,925, findet sich im Storax (1—5 pct.), aus dem es durch Destillation mit Wasser gewonnen wird, sowie im Steinkohlentheer als Begleiter des Rohxylols (B. **23**, 3169, 3269). Es entsteht: 1. aus α-Chloraethylbenzol durch Erhitzen mit Pyridin auf 130° (B. **36**, 1632) oder aus α-Bromaethylbenzol mit alkohol. Kali; 2. aus β-Bromhydrozimmtsäure (S. 370), die beim Erhitzen mit Sodalösung glatt in CO_2, HBr und Styrol zerfällt; 3. aus Zimmtsäure durch Erhitzen mit Kalk (B. **23**, 3269) oder mit Wasser auf 200°; 4. aus Phenylacetylen durch partielle Reduction mit Zink und Eisessig oder Na und Methylalkohol; 5. durch Condensation von Acetylen C_2H_2 in der Hitze; 6. aus Vinylbromid oder Acetylen, Benzol und Aluminiumchlorid (A. **235**, 331). Styrol bildet eine bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von angenehmem Geruch. Es wandelt sich beim Aufbewahren, besonders im Sonnenlicht in das polymere Metastyrol $(C_8H_8)_x$ um, das sich gegenüber MnO_4K gesättigt verhält, und beim Destilliren wieder in Styrol zerfällt (C. 1899 II, 1117; A. **371**, 259).

Mit HJ-Säure oder Na und Alkohol erhitzt bildet das Styrol: Aethylbenzol $C_6H_5.C_2H_5$; mit Chlor- und Bromwasserstoffsäure: α-Halogenaethylbenzole (B. **26**, 1709), mit Chlor und Brom: α,β-Dihalogenaethylbenzole (S. 357); mit Diazomethan vereinigt es sich zum 3-*Phenylpyrazolin* (C. 1910 I, 1531); mit Chromsäure oder Salpetersäure oxydirt giebt es Benzoësäure. Mit Xylol und Schwefelsäure bildet Styrol β-Phenyl-α-tolylpropan, mit Phenol: Oxydiphenylaethan (B. **24**, 3889). Mit salpetriger Säure bildet sich **Styrolpseudonitrosit** $[C_6H_5CH(NO)CH_2(NO_2)]_2$, welches sich durch Kochen mit Alkohol zu ω-Nitroacetophenonoxim $C_6H_5C(NOH)CH_2NO_2$ isomerisirt, durch Anilin und Alkalien unter Abspaltung von untersalpetriger Säure zerfällt (B. **36**, 2558).

A. In der Seitenkette substituirte Styrole: Durch Ersatz von Vinylwasserstoff entstehen zwei Reihen von monosubstituirten Styrolen, die man als α- und als ω-Substitutionsproducte unterscheidet:

α-Bromstyrol $C_6H_5CBr:CH_2$ ω-Bromstyrol $C_6H_5.CH:CHBr$.

Die α-Halogenstyrole entstehen aus Styrolchlorid und Styrolbromid (S. 357) beim Erhitzen für sich, mit Kalk oder alkohol. Kali. Sie riechen stechend, zu Thränen reizend. Beim Erhitzen mit Wasser auf 180°, oder mit Schwefelsäure bilden sie Acetophenon (B. **14**, 323). Das α-Chlorstyrol wurde auch aus Acetophenonchlorid (S. 260) mit alkohol. Kali erhalten:

α-Chlorstyrol, Kp. 190°. **α-Bromstyrol**, $Kp._{75}$ 150—160°.
ω-Chlorstyrol, Kp. 199°. **ω-Bromstyrol**, $Kp._{20}$ 108°.

Die ω-Halogenstyrole werden neben Phenylacetaldehyd (S. 250) beim Erhitzen von β-Phenyl-α-halogenmilchsäuren oder besser aus den Zimmtsäuredihalogeniden (S. 372) beim Kochen mit Sodalösung (A. **296**, 266; **308**, 267) erhalten; ω-Chlorstyrol entsteht auch aus ω-Dichloraethylbenzol mit alkoholischem Kali, ω-Bromstyrol auch durch Reduction des Essigesters von Tribrommethylphenylcarbinol (S. 364) mit Zink (C. 1899 I, 778). Mit Wasser erhitzt bilden sie Phenylacetaldehyd. Die ω-Halogenstyrole sind hyacinthartig riechende Oele. Siehe auch Phenylacetylen (S. 392) und Phenylpropiolsäure (S. 414).

sym-**Dichlorstyrol** $C_6H_5.CCl:CHCl$, Kp. 221°, aus Phenacylchlorid (S. 359) mit PCl_5, giebt beim Erhitzen mit Ammoniak *Diphenylpyrazin* (B. **33**, 2654; **35**, 2294). **Dibromstyrol**, Kp. 253° (B. **17**, R. 22; A. **308**, 273). **Dijodstyrol**, *Phenylacetylendijodid*, F. 76°, aus Phenylacetylen und Jod (B. **26**, R. 18). **Trijodstyrol**, *Phenyltrijodaethylen* $C_6H_5.CJ:CJ_2$, F. 108°, aus Phenyljodacetylen und Jod in CS_2 (B. **26**, R. 19). as-**Dichlorstyrol** $C_6H_5CH:CCl_2$. Kp. 225°, findet sich unter den Einwirkungsproducten von Chloral auf Benzol bei Gegenwart von $AlCl_3$, und wird aus Phenyltrichloraethan mit Kali sowie aus Trichlormethylphenylcarbinolessigester (S. 364, 389) durch Reduction mit Zink gewonnen (A. **296**, 263; C. 1900 II, 326). **Trichlorstyrol** $C_6H_5CCl:CCl_2$, Kp. 235°.

ω-**Nitrostyrole** entstehen allgemein durch Condensation vcn Benzaldehyden und Nitromethan mittelst Natriumaethylat oder aliphatischen Aminen (B. **37**, 4502); im ersteren Falle treten als Zwischenproducte dabei Na-Salze von Nitroalkoholen $C_6H_5CH(OH)CH:NOONa$ auf, die meist leicht unter H_2O-Abspaltung in ω-Nitrostyrole übergehen. Durch Reduction mit Aluminiumamalgam oder Zinkstaub und Essigsäure liefern die Nitrostyrole *Arylacetaldoxime* $C_6H_5CH_2CH:NOH$ (S. 247). (C. 1902 II, 449).

ω-**Nitrostyrol**, *Phenylnitroaethylen* $C_6H_5.CH:CHNO_2$, F. 58°, gelbe Nadeln von stechendem Geruch, mit H_2O-Dämpfen flüchtig, entsteht durch Kochen von Styrol mit rauchender Salpetersäure, durch Condensation von Benzaldehyd und Nitromethan $CH_3(NO_2)$ (B. **31**, 656; **32**, 1293; A. **325**, 7), durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Phenylisocrotonsäure (B. **17**, 413), durch Einwirkung von NO_2 auf Zimmtsäure, indem das zunächst gebildete Dinitrür $C_6H_5.C_2H_2(N_2O_4).CO_2H$ zersetzt wird (B. **18**, 2438; **29**, 357). Durch etwas verdünnte Schwefelsäure wird es in Benzaldehyd, CO und Hydroxylamin gespalten. Mit Natriummethylat oder -aethylat vereinigt es sich unter Bildung von Natriumsalzen: $C_6H_5CH(OR).CH:NOONa$, aus denen durch CO_2 Phenylmethoxy- und aethoxynitroaethan in Form gelblicher Oele, $Kp._{12}$ 136° und 137°, abgeschieden werden (B. **38**, 466). **p-Phenylenbisnitroaethylen** $C_6H_4(CH:CH.NO_2)_2$ entsteht aus Terephtalaldehyd (S. 336) mit Nitromethan (B. **32**, 1295).

Phenylvinylamin, *ω-Amidostyrol* $C_6H_5CH:CHNH_2$, sehr unbeständig, entsteht aus α-Amidozimmtsäure (S. 405) beim Erhitzen (B. **17**, 1622) und aus ω-Nitrostyrol (B. **26**, R. 677).

B. In dem Benzolrest substituirte Styrole: Aus den Nitrophenylbrommilchsäuren (S. 371) entstehen durch Sodalösung in der Kälte, oder aus den β-Lactonen der Phenylbrommilchsäuren durch Kochen mit Wasser die drei Nitrostyrole (B. **16**, 2213; **17**, 595).

o-, m-, p-**Nitrostyrol** $NO_2C_6H_4CH:CH_2$, F. + 13°, — 5°, + 29°. o-**Amidostyrol**, ölförmig, sehr unbeständig. m-**Amidostyrol**, $Kp._{12}$ 112—115°. m-**Azostyrol**, F. 38° (B. **26**, R. 677). p-**Amidostyrol**, F. 81°, entsteht aus p-Amidozimmtsäure beim Erhitzen und neben p-Amidozimmtsäure bei der Reduction von p-Nitrozimmtsäure (B. **15**, 1984).

C. Sowohl in der Seitenkette als im Benzolrest substituirte Styrole: Aus o- und p-Nitroacetophenon entstehen mit PCl_5 o- und p-**Nitro-α-chlorstyrol** $NO_2.C_6H_4CCl:CH_2$, o- flüssig, p- F. 63° (A. **221**, 329). o-**Nitro-ω-chlorstyrol** $NO_2.C_6H_4.CH:CHCl$, F. 58°, entsteht aus o-Nitrozimmtsäure und unterchloriger Säure (B. **17**, 1070). o-**Amidochlorstyrol**, F. 56°, giebt mit Natriumalkoholat auf 170° erhitzt Indol, s. auch o-Oxy-ω-chlorstyrol (S. 393) o-, m- und p,ω-**Dinitrostyrol**, F. 107°, 125° und 199° u. Z., s. B. **31**, 657, 1294; C. 1902 II, 449.

D. Homologe Olefinbenzole: m- und p-**Methylstyrol**, *Vinyltoluole* $CH_3C_6H_4CH:CH_2$, Kp. 164° und $Kp._{12}$ 60°; 4-**Aethylstyrol**, $Kp._{20}$ 86°; 2,4,5- und 2,4,6-**Trimethylstyrol**, F. 118°, Kp. 213° und $Kp._{14}$ 92° sind grösstenteils nach Methode 1 (S. 389) gewonnen worden (B. **24**, 1332; **31**, 1007; **35**, 2245). Weitere Olefine der Mesitylenreihe, Dimethylstyrole s. B. **37**, 924.

Propenylbenzol, *Isoallylbenzol* $C_6H_5.CH:CHCH_3$, $Kp._{13}$ 74°, aus α-Chlorpropylbenzol mit Pyridin, aus Zimmtalkohol durch Reduction mit HJ-Säure, aus ω-Bromstyrol mit CH_3MgJ, entsteht auch aus **α,β-Chlorbrompropenylbenzol** $C_6H_5CCl:CBrCH_3$, einem Umwandlungsproduct des Brompropionylbenzols $C_6H_5.COCHBrCH_3$, durch Reduction mit Na in Aether (B. **36**, 3033).

Allylbenzol $C_6H_5.CH_2.CH:CH_2$, Kp. 155°, aus Benzol, Allyljodid und Zinkstaub (A. **172**, 132), oder aus C_6H_5MgBr und Allylbromid (C. 1904 II, 1038).

Isopropenylbenzol, *Methovinylbenzol* $C_6H_5C(CH_3):CH_2$, Kp. 162°, aus Acetophenon oder Benzoësäureester mit überschüssigem Magnesiummethyljodid, oder aus $C_6H_5C(CH_3)_2OMgJ$ mit NH_3 (S. 389); auf analogen Wegen wurden **Methopropenyl-**, **Methobutenyl-** und **Methohexenylbenzol**, Kp. 192°, Kp. 199° und $Kp._{20}$ 121°, dargestellt. Ueber Abspaltung von Formaldehyd aus dem Methovinylbenzol durch Luftoxydation s. C. 1902 II, 1505. Ueber optisch-actives **Methopentenylbenzol**, $Kp._9$ 100—103°, $[\alpha]_D$ 50,3° s. B. **37**, 653. ω-**Bromisopropenylbenzol** $C_6H_5C(CH_3):CHBr$, $Kp._9$ 106°, aus Dibrom-β-methylzimmtsäure durch Behandlung mit Sodalösung. Es liefert mit alkoholischer Kalilauge unter Wanderung der Phenylgruppe Phenylallylen (S. 392) (C. 1907 I, 1201).

Δ^2-**Butenylbenzol** $C_6H_5CH_2CH:CHCH_3$, Kp. 176°, $D._{15}$ 0,8857, n_D 1,5109, entsteht aus Benzylaceton durch Reduction und Wasserabspaltung, oder durch Reduction von Phenylbutadiën mit Na und Alkohol. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 180° geht es in das isomere Δ^1-**Butenylbenzol** $C_6H_5CH:CH.CH_2.CH_3$, Kp. 189°, $D._{16}$ 0,9124, n_D 1,5414, über, das auch aus Benzaldehyd und Propylmagnesiumjodid entsteht, und im Gegensatz zum Δ^2-Butenylbenzol durch Na und Alkohol zum n-Butylbenzol reducirt wird (B. **37**, 2310).

Δ¹-Isoamenylbenzol $C_6H_5CH:CH.CH(CH_3)_2$, Kp. 207°. **Δ²-Isoamenylbenzol** $C_6H_5CH_2.CH:C(CH_3)_2$, Kp. 205° s. B. **37**, 2314.

Ib. Acetylenbenzole: Phenylacetylen, *Acetenylbenzol* $C_6H_5C:CH$, Kp. 139°, entsteht 1. aus α-Bromstyrol oder ω-Bromstyrol (A. **342**, 221) und 2. aus Acetophenonchlorid beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 130°, 3. aus Phenylpropiolsäure (S. 414) beim Erhitzen mit Wasser auf 120° oder beim Destilliren des Baryum- oder Anilinsalzes für sich (B. **29**, R. 797), oder des Kupfersalzes mit Wasserdampf (A. **342**, 222).

Phenylacetylen ist eine angenehm riechende Flüssigkeit. Es bildet, ähnlich dem Acetylen, mit ammoniakalischer Silberlösung und mit Kupferchlorürlösung: **Phenylacetylensilber** $C_6H_5.C:CAg$, weiss (B. **25**, 1096), **Phenylacetylenkupfer** $C_6H_5.C:C.Cu$, hellgelb, löst sich in Eisessig mit orangegelber Farbe unter Bildung des sehr oxydablen Doppelsalzes $C_6H_5C:C.Cu$, CH_3COOCu und von Diphenylbutenin (s. d.) (A. **342**, 193). Das **Phenylacetylennatrium** $C_6H_5.C:CNa$ entsteht durch Einwirkung von Natrium auf eine aetherische Lösung von Phenylacetylen; es condensirt sich mit Aldehyden und Ketonen zu Phenylacetylenalkoholen (S. 399), mit Ameisenester zu Phenylacetylenaldehyd (S. 401), mit homologen Säureestern oder Chloriden zu Phenylacetylenketonen (S. 401), mit Chlorkohlensäureester zu Phenylpropiolsäureester, mit CO_2 zu Phenylpropiolsäure (S. 414). Mit wasserhaltiger Schwefelsäure behandelt, geht das Phenylacetylen in Acetophenon, durch Kochen mit Essigsäure oder Alkohol und Zinkstaub in Styrol neben geringen Mengen Diphenylbutadiën (B. **22**, 1184) über.

Phenylchloracetylen $C_6H_5C:CCl$, $Kp._{14}$ 74°. **Phenylbromacetylen** $C_6H_5C:CBr$, $Kp._{15}$ 96°. **Phenyljodacetylen** $C_6H_5C:CJ$, $Kp._{22}$ 136°, werden durch Schwefelsäure in die entsprechenden Phenacylhaloïde (S. 359) übergeführt (B. **26**, R. 20; A. **308**, 292). Verschiedene Arylchloracetylene entstehen aus den entsprechenden αβ-Dichlorstyrolen mit alkoh. Kali, während mit metallischem Natrium Arylacetylene gebildet werden (B. **38**, 2654, 3261).

o- und p-**Nitrophenylacetylen** $NO_2C_6H_4C:CH$, F. 81° und 152°, entstehen aus o- und p-Nitrophenylpropiolsäure beim Kochen mit Wasser. o-**Amidophenylacetylen** $NH_2.C_6H_4C:CH$ bildet ein nach Indigoküpe riechendes Oel. Es entsteht aus o-Amidophenylpropiolsäure und durch Reduction von o-Nitrophenylacetylen mit Zinkstaub und Ammoniak oder mit Eisenvitriol und Kalilauge.

Phenylmethylacetylen, *Phenylallylen* $C_6H_5.C:C.CH_3$, Kp. 185°, entsteht aus Phenylbrompropylen mit alkoholischer Kalilauge, sowie aus Phenylacetylen, Jodmethyl und Aetzkali (B. **21**, 276; A. **310**, 333). **Phenylaethylacetylen,** Kp. 201°, aus Phenylacetylennatrium und Jodaethyl, sowie aus Phenyljodacetylen und Zinkaethyl.

Ic. Diolefinbenzole. A. p-**Divinylbenzol** $C_6H_4(CH:CH_2)_2$, flüssig, riecht ähnlich wie Petroleum. Es entsteht aus p-Di-α-bromaethylbenzol durch Erhitzen mit Chinolin (B. **27**, 2528).

B. **Phenylbutadiën** $C_6H_5CH:CH.CH:CH_2$, F. —3,5°, $Kp._{18}$ 95°, entsteht durch Einwirkung von überschüssigem Methylmagnesiumjodid auf Zimmtaldehyd (B. **37**, 2310), aus Cinnamylidenmalon- oder -essigsäure (S. 416) durch CO_2-Abspaltung, ferner aus dem Chlorid des Styrylmethylcarbinols (S. 398) $C_6H_5CH:CH.CHCl.CH_3$ durch Kochen mit Pyridin. Es polymerisirt sich schon beim Aufbewahren, rasch beim Erhitzen auf 150° zum dimolecularen Bisdiphenylbutadiën $(C_{10}H_{10})_2$, $Kp._{17}$ 221° (B. **37**, 2272). Natrium und Alkohol reduciren das Phenylbutadiën zum Δ²-Butenylbenzol (S. 391). Mit Br giebt es ein 1,4-Dibromid $C_6H_5CHBrCH:CH.CH_2Br$,

F. 94^0, und mit $2Br_2$ ein Tetrabromid $C_6H_5CHBrCHBr.CHBrCH_2Br$. Das Dibromid setzt sich mit Zinkmethyl und -aethyl zu Dimethyl- und Diaethylbutenylbenzol $C_6H_5CH(Alk)CH{:}CHCH_2(Alk)$ um. Mit Diazoessigester vereinigt sich das Phenylbutadiën zum Styryltrimethylencarbonsäureester: $C_6H_5CH{:}CH.CH\langle{}^{CH.CO_2R}_{CH_2}$ (B. **37**, 2101). Ein isomeres (?) Phenylbutadiën nebst dessen Polymerisationsproduct entsteht aus Cinnamenylacrylsäure (Cinnamylidenessigsäure) durch Erhitzen mit Baryumhydroxyd (B. **35**, 2649, 2696; **36**, 1404).

Phenylmethylbutadiën $C_6H_5CH{:}CH.C(CH_3){:}CH_2$, $Kp._{32}$ 124^0, und **Phenylmethylpentadiën** $C_6H_5CH{:}CH.C(CH_3){:}CHCH_3$, $Kp._{21}$ 133^0, aus Benzalaceton mit Magnesiummethyl- und -aethyljodid nach Methode 2 (S. 389) (B. **35**, 2651). **Phenylpentadiën** $C_6H_5CH{:}CH.CH{:}CH.CH_3$, $Kp._{16}$ 116^0, **Phenylhexadiën** $C_6H_5CH{:}CH.CH{:}CH.CH_2CH_3$, $Kp._{16}$ 128^0, aus Zimmtaldehyd und Aethyl- bez. Propylmagnesiumjodid (B. **40**, 1768).

Trimethylphenylallen $C_6H_2(CH_3)C{:}C{:}C(CH_3)_2$, $Kp._{20}$ 108^0, stark lichtbrechende Flüssigkeit von citronenartigem Geruch, entsteht durch Einwirkung von C_6H_5MgBr auf Mesityloxyd. Es liefert bei der Oxydation mit MnO_4K Acetophenon, bei der Reduction mit Na und Alkohol Δ^2-Hexenylbenzol (B. **37**, 2305).

Id. Olefinacetylenbenzole, wie **Isopropenylphenylacetylen** $C_6H_5C{:}C.C(CH_3){:}CH_2$, $Kp._7$ 88^0 und **Isobutenylphenylacetylen** $C_6H_5C{:}C.C(CH_3){:}CH.CH_3$, $Kp._9$ 103^0, hat man aus den Phenylacetylenalkoholen durch Abspaltung von Wasser mittelst Schwefelsäure oder Kaliumbisulfat dargestellt (C. 1905 II, 1018ff).

IIa. Olefinphenole.

Verschiedene Vertreter dieser Körperklasse kommen im Pflanzenreich vor: Chavicol, Estragol, Anethol, Eugenol, Chavibetol, Safrol, Asaron, Apiol u. a. m., sämmtlich phenolartige Abkömmlinge des *Allyl-* und des *Isoallyl-* oder *Propenylbenzols*. *Allyl*haltige Fettkörper, die sich im Pflanzenreich finden, lernten wir früher im Senföl und im Knoblauchöl (s. Bd. I) kennen.

A. **Olefinmonoxybenzole**, o-Vinylphenol $CH_2{:}CH.C_6H_4OH$, F. 29^0, $Kp._{15}$ 108^0, riecht phenolartig, entsteht durch langsame Destillation von o-Cumarsäure (S. 410) im Vacuum (B. **41**, 367). m-Vinylphenol, $Kp._{16}$ 115^0, entsteht aus m-Amidostyrol (S. 391). o-, m- und **p-Vinylanisol** $CH_2{:}CH.C_6H_4.OCH_3$, $Kp._{11}$ 83^0, $Kp._{14}$ 90^0, $Kp._{13}$ 91^0, leicht polymerisirbare Oele, sind aus den entsprechenden Methoxyacetophenonen nach Methode 1 (S. 389), das o- und p-Derivat auch aus den Methoxyzimmtsäuren gewonnen worden (B. **11**, 515; **36**, 3587). o-**Oxy-ω-chlorstyrol** HO[2]$C_6H_4CH{:}CHCl$, F. 54^0, aus o-Amido-ω-chlorstyrol, giebt mit Kalilauge: Cumaron (s. d.). o-**Thio-ω-chlorstyrol** $HS.C_6H_4.CH{:}CHCl$ s. Benzothiophen.

Allyl- und Propenylphenole. Als gemeinsame Eigenschaft der hierher gehörigen Allylphenole ist die Umlagerung hervorzuheben, die sie durch heisse alkoholische Kalilauge in die isomeren Propenylverbindungen erfahren:

Methylchavicol	$CH_3O.C_6H_4.CH_2.CH{:}CH_2$	$\rightarrow CH_3O.C_6H_4.CH{:}CH.CH_3$	Anethol
Methyleugenol	$(CH_3O)_2C_6H_3.CH_2.CH{:}CH_2$	$\rightarrow (CH_3O)_2C_6H_3.CH{:}CH.CH_3$	Methylisoeugenol
Safrol	$(CH_2O_2)C_6H_3.CH_2.CH{:}CH_2$	$\rightarrow (CH_2O_2)C_6H_3.CH{:}CH.CH_3$	Isosafrol
Apiol	$\left.\begin{matrix}(CH_3O)_2\\(CH_2O_2)\end{matrix}\right\}C_6H.CH_2.CH{:}CH_2$	$\rightarrow \left.\begin{matrix}(CH_3O)_2\\(CH_2O_2)\end{matrix}\right\}C_6H.CH{:}CH.CH_3$	Isoapiol.

Die Propenylderivate unterscheiden sich von den Allylderivaten durch höhere specifische Gewichte, höhere Schmelzpunkte, stärkere Lichtbrechung und geringere Verbrennungswärme (B. **22**, 2747; **23**, 862). Durch Natrium und Alkohol werden die Propenylverbindungen leicht, die Allylkörper nicht reducirt (B. **32**, 1436). Bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumpermanganat liefern die Allyl- und Propenylphenole: *Phenolglycole* (S. 355) und *Phenolglyoxylsäuren* (S. 373); bei der Oxydation mit Ozon *Oxybenzaldehyde* und *Oxyphenylacetaldehyde* (B. **41**, 2751). Durch Mercuriacetat werden die Propenylverbindungen zu Glycolen oxydirt unter Abscheidung von Mercuroacetat, die Allylkörper bilden lediglich Additionsproducte, aus denen durch Zerlegen mit Säuren oder durch Reduction die Allylphenole regenerirt werden können (B. **36**, 3577; C. 1906 II, 119; B. **42**, 1502). Durch Kochen mit conc. Ameisensäure werden die Propenylverbindungen verharzt, während die Allylverbindungen unverändert bleiben (B. **41**, 2185). Die Jodhydrine der Propenylverbindungen liefern bei der Behandlung mit NO_3Ag oder HgO unter Wanderung des aromatischen Restes Aldehyde: das Anethol den p-*Methoxyhydratropaaldehyd* $CH_3OC_6H_4CH(CH_3)CHO$ (S. 314). In den Dibromiden der Propenylverbindungen ist das in Nachbarschaft zur Phenylgruppe befindliche Bromatom leicht beweglich; sie können daher durch Behandlung mit 2 Mol. Natriummethylat im Gegensatz zu den Allyldibromiden in Ketone z. B. das Anetholdibromid in *Anisoylaethylketon* umgewandelt werden (vgl. S. 317, 356).

Chavicol, p-*Allylphenol* $CH_2{:}CH.CH_2[4]C_6H_4OH$, Kp. 237°, findet sich im aetherischen Bayöl und im Betelöl aus den Blättern von *Chavica Betle.* Die wässerige Lösung wird durch einen Tropfen Eisenchlorid blau gefärbt.

Methylchavicol, Estragol, Kp. 215°, ist im Estragonöl und anderen aetherischen Oelen aufgefunden (B. **27**, R. 46; B. **29**, 344; C. 1899 I, 1196); synthetisch entsteht es durch Einwirkung von Allylbromid auf p-Methoxyphenylmagnesiumbromid (C. 1904 II, 1038). Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali geht es in Anethol über.

p-**Anol,** p-*Propenylphenol* $CH_3.CH{:}CH[4]C_6H_4OH$, F. 92°, wird aus Anethol durch Erhitzen mit Aetzkali, oder synthetisch aus p-Oxybenzaldehyd und überschüssigem Aethylmagnesiumbromid erhalten (A. Suppl. **8**, 88; C. 1908 I, 1624).

Anethol, p-*Propenylanisol* $CH_3.CH{:}CH[4]C_6H_4OCH_3$, F. 22°, Kp. 233° (C. 1900 I, 903), findet sich im Anisöl, aus dem Samen von *Pimpinella Anisum*, im Sternanisöl, aus dem Samen von *Illicium anisatum*, im Fenchelöl, aus den Früchten von *Anethum Foeniculum*, und im Estragonöl. Es entsteht auch aus Methylchavicol (s. o.). Synthetisch wurde das Anethol aus Aethylmagnesiumjodid und Anisaldehyd (B. **37**, 4188), sowie durch Erhitzen der β-p-Methoxyphenylmethacrylsäure erhalten und dadurch seine Constitution als p-Propenylanisol bewiesen (B. **10**, 1604; A. **357**, 76). Durch Oxydation mit Chromsäure geht es in Anissäure (S. 324) und Essigsäure, mit verdünnter Salpetersäure in Anisaldehyd (S. 314), mit Kaliumpermanganat in Methoxyphenylglyoxylsäure (S. 376), mit Mercuriacetat in Anisylpropylenglycol (B. **35**, 2997), mit Jod und Quecksilberoxyd in Methoxyhydratropasäurealdehyd (s. o.) über. Mit salpetriger Säure vereinigt es sich je nach den Versuchsbedingungen zum **Anetholpseudonitrosit,** *Anetholnitrit* $CH_3OC_6H_4CH(NO).CH(NO_2)CH_3$, F. 121°, oder zum p-Methoxyphenylmethylglyoxim $CH_3OC_6H_4C(NOH)C(NOH)CH_3$, bez. dessen Hyperoxyd (vgl. S. 362). Das Anetholnitrit geht durch Abspaltung von untersalpetriger Säure, beim Behandeln mit Acetylchlorid oder Natriummethylat in β-**Nitroanethol** $CH_3OC_6H_4CH{:}CH(NO_2).CH_3$, F. 47°, gelbe Nadeln, über. **Anethol-**

nitrosochlorid $CH_3OC_6H_4CHCl.CH(NO).CH_3$, F. 128° (A. **332**, 318). o- und m-**Propenylanisol**, Kp. 222° und 227° (B. **29**, R. 644; **36**, 1188).

o-, m- und p-**Isopropenylanisol** $CH_3OC_6H_4C(CH_3):CH_2$, Kp. 199°, 215° und 222°, entstehen aus den Anisolcarbonsäureestern mit CH_3MgJ (C. 1904 II, 593; 1908 I, 1624; II, 595). Die Isopropenylverbindungen sind wie die Propenylverbindungen durch Na und Alkohol leicht reducirbar. Bei der Oxydation mit MnO_4K entstehen Oxyacetophenone. Ihre Jodhydrine geben bei der Behandlung mit NO_3Ag unter Wanderung des aromatischen Restes Ketone (S. 259).

B. **Olefindioxybenzole.** Fast ausschliesslich sind Olefin-3,4-dioxybenzole bekannt, meist in Form ihrer Aether in Pflanzen vorkommend oder aus Pflanzensäuren durch Spaltung erhalten.

Das freie **Vinylbrenzcatechin** $(HO)_2[3,4]C_6H_3CH:CH_2$ scheint unbeständig und sehr leicht polymerisirbar. Sein Carbonat $CO(O)_2C_6H_3CH:CH_2$, F. 66°, entsteht durch trockene Destillation des 3,4-Dioxybenzalmalonsäurecarbonats (B. **41**, 4153).

Hesperetol, *Vinyl-3,4-guajacol* $\left.\begin{matrix}HO[3]\\CH_3O[4]\end{matrix}\right\}C_6H_3.CH:CH_2$, F. 57°, entsteht durch trockene Destillation von isoferulasaurem Calcium (S. 413) (B. **14**, 967).

Vinyl-3,4-brenzcatechinmethylenaether $CH_2\left\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}C_6H_3CH:CH_2$, $Kp._{15}$ 108°, aus Piperonal und Magnesiummethyljodid (B. **36**, 3595).

Allyl-3,4-brenzcatechin $(HO)_2[3,4]C_6H_3CH_2.CH:CH_2$, F. 49°, $Kp._4$ 139°, ist im javanischen Betelblätteröl aufgefunden. Es besitzt einen schwachen, kreosotartigen Geruch; seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt (C. 1907 II, 1741). Weiter verbreitet sind in den aetherischen Oelen die Aether des Allylbrenzcatechins, von denen vor allem das Eugenol und Safrol, als Ausgangsmaterialien für die künstliche Darstellung der Riechstoffe *Vanillin* und *Heliotropin* (S. 315, 316), technische Bedeutung besitzen.

Eugenol, *Allyl-4,3-guajacol, Eugensäure, Nelkensäure* $\left.\begin{matrix}HO[4]\\CH_3O[3]\end{matrix}\right\}C_6H_3.CH_2.CH:CH_2$, ein aromatisch, intensiv nelkenartig riechendes Oel, Kp. 252°, wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. Es findet sich im Nelkenöl von *Eugenia caryophyllata*, im Pimentöl von *Eugenia pimenta*, im Lorbeerblätteröl u. a. m. Eugenol entsteht aus Coniferylalkohol (S. 399) mit Natriumamalgam (B. **9**, 418). Durch Chamäleon wird es zu Vanillin und Vanillinsäure oxydirt, beim Erhitzen mit überschüssigem alkoholischen Kali wird es in das isomere Isoeugenol umgelagert. Abkömmlinge des Eugenols s. B. **27**, 2455; **28**, 2082.

Chavibetol, *Betelphenol, Allyl-3,4-guajacol* $\left.\begin{matrix}HO[3]\\CH_3O[4]\end{matrix}\right\}C_6H_3.CH_2.CH:CH_2$, Kp. 254°, findet sich im aetherischen Oel der Blätter von *Piper Betle* (J. pr. Ch. [2] **39**, 349; B. **23**, 862).

Eugenolmethylaether, *Allyl-3,4-veratrol* $(CH_3O)_2[3,4]C_6H_3.CH_2.CH:CH_2$, Kp. 244°, findet sich im Paracotoöl (A. **271**, 304), im aetherischen Oel von *Asarum europaeum* (B. **21**, 1060), im *Bayöl* u. a.; synthetisch ist es aus Brenzcatechindimethylaether, Allyljodid und Zinkstaub gewonnen worden (B. **28**, R. 1055). Mit Chromsäure oxydirt geht es in Dimethylaetherprotocatechusäure oder Veratrumsäure (S. 328), mit alkoholischem Kali erhitzt in Isoeugenolmethylaether über. Es entsteht auch aus Eugenolnatrium und aus Chavibetolkalium mit Jodmethyl (J. pr. Ch. [2] **39**, 353).

Safrol, *Shikimol, Allyl-3,4-brenzcatechinmethylenaether* $CH_2\langle{}^{O[3]}_{O[4]}\rangle C_6H_3CH_2.CH:CH_2$, F. 11°, Kp. 233°, findet sich in den Oelen von *Sassafras officinale* und *Illicium religiosum* oder *Shikimino-Ki*, sowie im Campheröl, aus dem es technisch gewonnen wird. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat geht es in Methylen-p,m-dioxybenzylglycol (S. 355), Homopiperonylsäure (S. 330) und Piperonoylcarbonsäure (S. 376) über, die weiter zu Piperonal und Piperonylsäure (S. 328) oxydirt werden (B. **24**, 3488; **28**, 2088). Durch Kochen mit alkoholischem Kali geht Safrol in Isosafrol über. **Nitrosite** s. B. **28**, R. 1004.

Propenyl-3,4-brenzcatechin $(HO)_2[3,4]C_6H_3CH:CH.CH_3$, F. 88°, isomer mit Allyl-3,4-brenzcatechin, entsteht in geringer Menge durch Umsetzung von Protocatechualdehyd mit überschüssigem Aethylmagnesiumbromid (C. 1908 I, 1624). Von ihm leiten sich die mit den vorher beschriebenen Allylbrenzcatechinaethern isomeren Propenylbrenzcatechinaether: Isoeugenol, Isoeugenolmethylaether und Isosafrol ab.

Isoeugenol ${}^{HO[4]}_{CH_3O[3]}\} C_6H_3CH:CH.CH_3$, Kp. 261°, findet sich im Ylang-Ylang- und Muskatnussöl; es entsteht aus Homoferulasäure (S. 413) durch Destillation mit Kalk und durch Erhitzen von Eugenol mit Kali oder Natriumalkoholat in Amylalkohol (B. **27**, 2580; C. 1897 I, 384), synthetisch aus Vanillin und Aethylmagnesiumbromid (C. 1908 I, 1625). Bei der Oxydation liefert es *Vanillin*, eine Reaction, die technisch in grossem Maassstabe ausgeführt wird.

Isoeugenolmethylaether, *Propenyl-3,4-veratrol*, Kp. 263°, ist im Oel von *Asarum arifolium* aufgefunden worden; künstlich entsteht er aus Eugenolmethylaether durch Erhitzen mit alkoholischem Kali (B. **23**, 1165), sowie aus Methylvanillin mit C_2H_5MgBr (C. 1908 I, 1625). Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat geht er in Veratroylcarbonsäure (S. 376) und Veratrumsäure über (B. **24**, 2877), bei vorsichtiger Oxydation in ein bei 88° schmelzendes Glycol (S. 355) (B. **36**, 3582).

Isosafrol $CH_2\langle{}^{O[3]}_{O[4]}\rangle C_6H_3CH:CH.CH_3$, existirt in zwei stereoisomeren Formen, Kp. 242° und 252° (B. **42**, 3076). Es entsteht beim Erwärmen von Safrol mit alkoholischer Kalilauge, oder mit trockenem Natriumaethylat, sowie synthetisch aus Piperonal und C_2H_5MgJ (C. 1904 II, 1567). Mit MnO_4K oder Mercuriacetat wird es zu einem bei 101° schmelzenden Glycol (S. 355) (B. **36**, 3580) und zu Piperonoylcarbonsäure oxydirt (S. 376). Mit Chromsäure giebt Isosafrol Piperonal, künstliches *Heliotropin* (S. 316), aus dem es andrerseits durch Condensation mit Propionsäure und CO_2-Abspaltung aus der zunächst gebildeten Methylenhomokaffeesäure (S. 413) zurückgewonnen werden kann (B. **29**, R. 382; A. **357**, 77). Durch Reduction mit Natrium und Alkohol geht es in Dihydrosafrol und m-Propylphenol über (B. **23**, 1160). **Pseudonitrosit,** F. 128° (A. **332**, 331).

C. **Olefintrioxybenzole. Asaron,** *Propenyl-2,4,5-trimethoxybenzol* $(CH_3O)_3[2,4,5]C_6H_2CH:CH.CH_3$, F. 61°, Kp. 296°, scheidet sich aus dem aetherischen Oele der Wurzel von *Asarum europaeum*, ferner auch aus dem *Calmusöl* (B. **35**, 3190) ab, in dem es neben Terpenen und Eugenol enthalten ist und wird synthetisch aus Asarylaldehyd (S. 317), Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat erhalten (B. **32**, 289). Durch Oxydation mit Chamäleon bildet es einen Trimethoxybenzaldehyd und eine Trimethoxybenzoësäure (S. 332), den Asarylaldehyd und die Asaronsäure, welche mit Kalk destillirt in CO_2 und Oxyhydrochinontrimethylaether (S. 219) zerfällt (B. **23**, 2294).

Elemicin, *Allyl-3,4,5-trimethoxybenzol* $(CH_3O)_3[3,4,5]C_6H_2CH_2.CH:CH_2$, $Kp._{10}$ 144—147°, bildet den Hauptbestandteil des Manila-Elemiöls (B. **41**, 1768). Bei der Oxydation mit Ozon liefert es Trimethylhomogallusaldehyd und Trimethylhomogallussäure, mit MnO_4K in Acetonlösung: Trimethylgallussäure. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali wird es in die entsprechende *Propenyl*verbindung, das dem Asaron stellungsisomere **Isoelemicin**, $Kp._{10}$ 153—156°, umgelagert, das durch Ozon zum Trimethylgallusaldehyd bez. der Trimethylgallussäure oxydirt wird (B. **41**, 1918, 2183).

Myristicin, *Allyl-3,4,5-trioxybenzolmethylmethylenaether* $\left.\begin{matrix}(CH_2O_2)\\(CH_3O)\end{matrix}\right\}C_6H_2CH_2CH:CH_2$, Oel, $Kp._{15}$ 149°, wird aus den hochsiedenden Anteilen des *Muskatnuss-* und *Macisöls*, sowie auch neben Apiol aus französischem Petersiliensamen (B. **36**, 3451) erhalten; durch alkohol. Kali wird es in die *Propenyl*verbindung, **Isomyristicin**, F. 45°, umgelagert, das durch Oxydation mit Permanganat einen Methylenmethylpyrogallolaldehyd und Methylenmethylgallussäure liefert (B. **36**, 3446). Nitrosite s. C. 1905 II, 482.

D. **Olefintetraoxybenzole.** **Apiol**, *Allylapionoldimethylmethylenaether* $(CH_3O)_2[2,5](CH_2O_2)[3,4]C_6H.CH_2.CH:CH_2$, F. 30°, Kp. 294°, findet sich im Petersiliensamen von *Petroselinum sativum*. Durch Oxydation mit MnO_4K bildet es Aether eines Tetraoxybenzaldehydes und einer Tetraoxybenzoësäure. Siehe auch *Apionol* (S. 219). Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird es in das isomere Propenylderivat, das **Isoapiol**, F. 56°, Kp. 304°, umgewandelt (B. **25**, R. 908; **36**, 1714). Ein nur durch die relative Stellung einer Methoxylgruppe verschiedenes, dem Petersilien-Apiol isomeres Apiol, das sog. **Dillapiol** $(CH_3O)_2[5,6](CH_2O_2)[3,4]C_6H.CH_2CH:CH_2$ findet sich im Dillöl von *Anethum graveolens* (B. **29**, 1800), im Seefenchelöl (C. 1909 II, 1334), sowie neben dem Petersilienapiol im Maticoöl. Durch alkoholisches Kali wird es in das isomere **Dillisoapiol**, F. 44°, umgelagert (C. 1904 II, 525). 1-**Allyl**-2,3,4,5-**tetramethoxybenzol** $(CH_3O)_4[2,3,4,5]C_6HCH_2CH:CH_2$, F. 25°, wurde aus französischem Petersiliensamenöl isolirt; es liefert bei der Oxydation mit MnO_4K Tetramethoxybenzoësäure (B. **41**, 2761).

IIb. Acetylenanisol $CH:CC_6H_4OCH_3$, $Kp._{11}$ 85—88°, aus α,β-Dichlor-p-methoxystyrol mit Natrium (B. **36**, 915). **Acetylenphenetol** $CH:C.C_6H_4O.C_2H_5$ (A. **269**, 13).

III. Phenylolefinalkohole mit ihren Oxydationsproducten.

Die Chemie der Phenylolefinalkohole, Phenylolefinaldehyde und Phenylolefinketone ist noch wenig entwickelt. Im unmittelbaren Anschluss an die wichtigsten Vertreter dieser Körperklassen werden die phenolartigen Abkömmlinge derselben abgehandelt. Eine ins Einzelne gehende Gliederung des Stoffes in Polyalkohole und ihre Oxydationsproducte, wie sie bei den einkernigen Benzolderivaten mit sauerstoffhaltigen Seitenketten durchgeführt wurde, ist für die einkernigen Benzolderivate mit ungesättigten sauerstoffhaltigen Seitenketten noch nicht angängig, weil zur Zeit für viele theoretisch ableitbare Klassen von Verbindungen noch keine Vertreter dargestellt wurden. Die hierher gehörigen Körper werden daher an geeigneter Stelle den einfachen Phenylolefinalkoholen und ihren Oxydationsproducten angereiht.

1a. Phenylolefinalkohole. Die beiden theoretisch denkbaren Phenylvinylalkohole sind nicht bekannt und wahrscheinlich nicht existenzfähig.

Die α-Halogenstyrole gehen beim Ersatz von Halogen durch Hydroxyl in Acetophenon, die β-Halogenstyrole in Phenylacetaldehyd über:

α-Chlorstyrol $C_6H_5.CCl:CH_2 \xrightarrow{H_2O} C_6H_5.CO.CH_3$ Acetophenon
ω-Bromstyrol $C_6H_5.CH:CHBr \longrightarrow C_6H_5.CH_2CHO$ Phenylacetaldehyd.

Dagegen sind die entsprechenden Aether dargestellt worden: **β-Phenylvinylmethylaether**, Kp. 210—213°, und **β-Phenylvinylaethylaether** $C_6H_5.CH:CH.OC_2H_5$, $Kp._{24}$ 115°, aus ω-Chlorstyrol (S. 390), sowie aus Phenylacetylen durch Erhitzen mit Natriumalkoholat (A. **308**, 270; C. 1904 I, 720). **α-Phenylvinylmethylaether** $C_6H_5C(OCH_3):CH_2$, Kp. 197°, aus β-Methoxyzimmtsäure (S. 410); **α-Phenylvinylaethylaether** $C_6H_5C(OC_2H_5):CH_2$, Kp. 209°, wird auch aus Acetophenonacetal (S. 261) durch Alkoholabspaltung beim Erhitzen gewonnen und wird durch Erhitzen unter Druck in das isomere Phenylaethylketon (S. 259) umgelagert (B. **29**, 2931). Durch Verseifung werden diese Aether in Phenylacetaldehyd bez. Acetophenon umgewandelt (C. 1904 I, 719). **β-Phenylvinylphenylaether** $C_6H_5CH:CH.O.C_6H_5$, $Kp._7$ 158°, entsteht durch Destillation von α-Phenoxyzimmtsäure. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf ca 200° bildet sich neben anderen Producten unter Verdrängung des Phenolrestes β-Phenylvinylaethylaether (B. **38**, 1962).

Zimmtalkohol, *Styron*, *γ-Phenylallylalkohol* $C_6H_5.CH:CH.CH_2OH$, F. 33°, Kp. 250°, findet sich in Form seines Zimmtsäureesters im flüssigen *Storax*, dem Saft des im südwestlichen Kleinasien vorkommenden Baumes *Liquidambar orientalis*. Künstlich entsteht er durch Reduction von Zimmtaldehyddiacetat (C. 1905 II, 672). Durch Oxydation geht er in Zimmtaldehyd, Zimmtsäure und Benzoësäure über; s. auch Stycerin (S. 356). **Styrylamin** $C_6H_5.CH:CH.CH_2NH_2$, Kp. 236° (B. **26**, 1858; C. 1906 II, 1420). **Styrylisocyanat** $C_6H_5CH:CH.NCO$, $Kp._{12}$ 107° s. C. 1909 I, 1655. **α-Phenylallylalkohol** $C_6H_5CH(OH).CH:CH_2$, $Kp._{25}$ 114°, aus Phenylmagnesiumbromid und Acroleïn (B. **39**, 2554).

Styrylmethylcarbinol, *γ-Phenyl-α-methylallylalkohol* $C_6H_5.CH:CHCH(CH_3)OH$, $Kp._{21}$ 144°, aus Zimmtaldehyd mit Magnesiummethyljodid (B. **35**, 2649, 3186).

1b. Oxyphenylolefinalkohole. **β-Anisyl-β-methylvinylalkohol** $CH_3OC_6H_4C(CH_3):CHOH$, F. 79°, $Kp._{14}$ 175°, entsteht aus dem Esdragoldibromid durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Kaliumacetat und alkoholischem Kali unter gleichzeitiger molecularer Umlagerung (C. 1907 II, 1910):

$$CH_3OC_6H_4CH_2CHBr.CH_2Br \downarrow CH_3OC_6H_4CH_2CH(OCOCH_3).CH_2Br \nearrow CH_3OC_6H_4C(CH_3):CHOH \downarrow CH_3OC_6H_4CH(CH_3).CHO$$

Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck, oder unter dem Einfluss von Säuren lagert sich der Alkohol in p-Methoxyhydratropaaldehyd um. Mit Natriummethylat und Dimethylsulfat entsteht der entsprechende Methylaether, Kp. 262°, den man auch aus dem Anetholmethyljodhydrin durch Behandlung mit HgO, unter Wanderung des aromatischen Restes erhält (C. 1907 II, 1789) (vgl. S. 356):

$$CH_3OC_6H_4CH(OCH_3).CHJ.CH_3 \rightarrow CH_3OC_6H_4C(CH_3):CHOCH_3.$$

Das innere Anhydrid des o-Oxyphenylvinylalkohols ist das Cumaron $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH:CH \\ [2]O\end{matrix}\right.$, das später bei den heterocyclischen Verbindungen besprochen wird.

Glyco-o-cumaralkohol $C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4.CH:CH.CH_2OH$, F. 115°, aus Glyco-o-cumaraldehyd (S. 400). **Sec. Methyl-o-cumaralkohol** $HO.C_6H_4.CH:CH.CH(OH)CH_3$, F. 47°, s. Methyl-o-cumarketon (S. 401). **Tert. Dimethyl-**

und **Diaethyl-o-cumaralkoholanhydrid** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH:CH\\O-\dot{C}(Alk)_2\end{matrix}\right.$, Kp.$_{11}$ 93° und Kp.$_{15}$ 127°, aus Cumarin (S. 411) mit Magnesiummethyl- und -aethyljodid (B. **37**, 494).

Coniferylalkohol, m-*Methoxy*-p-*oxystyron* $\left.\begin{matrix}HO[4]\\CH_3O[3]\end{matrix}\right\}C_6H_3.CH:CH.CH_2OH$, F. 73°, entsteht aus Coniferin (s. d.), das mit Emulsin in Traubenzucker und Coniferylalkohol zerfällt. Er liefert bei der Oxydation Vanillin (S. 315), bei der Reduction Eugenol (S. 395).

Cubebin $CH_2\langle\begin{matrix}O[4]\\O[3]\end{matrix}\rangle C_6H_3.CH:CH.CH_2OH$, F. 125°, findet sich in den Cubeben, den Früchten von *Piper cubeba*.

1c. Phenylacetylenalkohole entstehen durch Condensation von Phenylacetylennatrium in aetherischer Suspension mit Trioxymethylen und den homologen Aldehyden, oder durch Einwirkung von Aetzkali auf ein Gemisch von Ketonen mit Phenylacetylen, sowie aus Phenylpropargylaldehyd und Phenylacetylenketonen mit Alkylmagnesiumhaloïden: **Phenylacetylenalkohol** $C_6H_5C:CCH_2OH$, Kp.$_{16}$ 139°, **Phenylacetylenmethylcarbinol** $C_6H_5C:C.CH(OH)CH_3$, Kp.$_{29}$ 149°, **Phenylacetylendimethylcarbinol** $C_6H_5C:C(OH)(CH_3)_2$, F. 53°, **Oenanthylidenphenylcarbinol** $CH_3[CH_2]_4C:CCH(OH)C_6H_5$, Kp.$_{16}$ 181°, aus Oenanthylidennatrium mit Benzaldehyd (B. **39**, 2594; C. 1901 II, 25; 1902 I, 619, 1319; 1905 II, 1018 ff.; 1907 I, 561).

2a. Phenylolefinaldehyde. Zimmtaldehyd, β-*Phenylacroleïn* $C_6H_5.CH:CH.CHO$, Kp. 247°, bildet den Hauptbestandteil des Zimmtöls von *Cinnamomum Ceylanicum* und des Cassiaöls von *Cinnamomum Cassia*, denen man ihn mit saurem schwefligsaurem Natrium entzieht, wobei zunächst die schwer lösliche Doppelverbindung $C_6H_5.CH:CH.CH(OH)SO_3Na$ und mit einem zweiten Molecül Mononatriumsulfit das wasserlösliche sulfozimmtaldehydschwefligsaure Natrium $C_6H_5.CH(SO_3Na).CH_2.CH(OH).SO_3Na + 2H_2O$ entsteht (B. **24**, 1805; **31**, 3301). Der Aldehyd bildet sich durch Oxydation von Zimmtalkohol, durch trockene Destillation eines Gemenges der Kalksalze von Zimmtsäure und Ameisensäure, durch Einwirkung von Salzsäuregas oder Natronlauge (B. **17**, 2117) oder Natriumaethylat (B. **20**, 657) auf ein Gemenge von Benzaldehyd und Acetaldehyd. Dimethylacetal, Kp.$_{11}$ 126° (B. **31**, 1990). Diacetat, F. 85° (A. **306**, 253).

Der Zimmtaldehyd ist ein aromatisch riechendes, mit Wasserdampf flüchtiges Oel. An der Luft oxydirt er sich zu Zimmtsäure. Er addirt Chlor und Brom, die Dihalogenadditionsproducte gehen leicht in **α-Monochlor-** und **α-Monobromzimmtaldehyd** $C_6H_5.CH:CX.CHO$, F. 35° und 72°, über (B. **24**, 246). **Zimmtaldehydchlorid** $C_6H_5CH:CH.CHCl_2$, F. 54°, Kp.$_{30}$ 143°, verhält sich wie ein Säurechlorid, verbindet sich aber mit Chlor zu dem wasserbeständigen Phenyltetrachlorpropan $C_6H_5CHCl.CHCl.CHCl_2$ (C. 1903 I, 457, 1344).

α- und **β-Trithiozimmtaldehyd**, F. 167° und 213° (B. **24**, 1452).

Hydrocinnamid $N_2(CH.CH:CH.C_6H_5)_3 + {}^1/_2H_2O$, F. 106°, wasserfrei 131° (C. 1898 I, 181). **Zimmtaldehydphenylhydrazon**, F. 168°. Synoxim, F. 138,5°; Antioxim, F. 64°, geht mit Salzsäuregas in aetherischer Lösung in das Synoxim über (B. **27**, 3428). Letzteres giebt mit P_2O_5 erhitzt Isochinolin (s. d.) (B. **27**, 2795). Durch Einwirkung nitroser Gase auf Zimmtaldehyd entsteht als Hauptproduct *Phenylnitroisoxazol* $\overline{O.N:C(C_6H_5.)C(NO_2):CH}$ (A. **328**, 196).

o-, m- und p-**Nitrozimmtaldehyd**, F. 127°, 116°, 141°, entstehen aus den Nitrophenylmilchsäurealdehyden (S. 358) (B. **18**, 2335).

α-Methylzimmtaldehyd $C_6H_5.CH:C(CH_3)CHO$ (B. **19**, 526, 1248).

γ-Benzylcrotonaldehyd [*Phenpentenal*] $C_6H_5CH_2CH_2CH:CHCHO$, $Kp._{13}$ 139°, aus Hydrozimmtaldehyd mit Acetaldehyd (B. **31**, 1993).

2b. Oxyphenylolefinaldehyde. o-**Cumaraldehyd**, o-*Oxyzimmtaldehyd* $HO[2]C_6H_4.CH:CH.CHO$, F. 133°, entsteht mit Emulsin aus **Glyco-o-cumaraldehyd** $C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4CH:CH.CHO$, F. 199°, dem Condensationsproduct von Helicin (s. d.) und Acetaldehyd (B. **20**, 1931). Der o-Cumaraldehyd findet sich als Methylaether im Cassiaöl (B. **28**, R. 386). **p-Methoxyzimmtaldehyd**, $Kp._{14}$ 170°, ist im Esdragonöl aufgefunden (C. 1908 I, 1057). m- und **p-Oxyzimmtaldehyd-O-essigsäure** $CO_2H.CH_2O.C_6H_4.CH:CH.CHO$ (B. **19**, 3049).

Piperonylacroleïn $(CH_2O_2)[3,4]C_6H_3CH:CH.CHO$, F. 70°, aus Piperonal, Acetaldehyd und Natronlauge (B. **27**, 2958); s. Piperinsäure.

3. Phenyldiolefinaldehyde. o-**Nitrocinnamylidenacetaldehyd** $NO_2C_6H_4.CH:CH.CH:CH.CHO$, F. 153° (B. **17**, 2026).

4a. Phenylolefinketone. Phenylolefinketone werden leicht gewonnen durch Condensation aromatischer Aldehyde mit Fettketonen, die neben dem Carbonyl CH_3- oder CH_2R-Gruppen enthalten; aus gemischten Ketonen entstehen dabei im Allgemeinen bei Anwendung von Natronlauge als Condensationsmittel Phenylolefinketone mit normaler C-Kette, mit HCl dagegen solche von verzweigter Kette (vgl. B. **35**, 3088, 3549). Ueberschuss von Benzaldehyd liefert Dibenzylidenketone:

$$C_6H_5CH:CHCOCH_3 \leftarrow CH_3COCH_3 \rightarrow C_6H_5CH:CHCOCH:CHC_6H_5.$$

Benzalaceton, *Benzylidenaceton*, *Styrylmethylketon* $C_6H_5.CH:CH.CO.CH_3$, F. 41°, Kp. 262°, entsteht durch Destillation von zimmt- und essigsaurem Kalk und durch Condensation von Benzaldehyd und Aceton mit verdünnter Natronlauge (A. **223**, 139), sowie in geringer Menge durch Einwirkung von CH_3MgJ auf Zimmtsäurenitril (C. 1906 II, 48).

In Schwefelsäure löst es sich mit orangeroter Farbe. Mit Mercaptanen vereinigt es sich zu Mercaptolen, die noch ein drittes Mol. Mercaptan an die Olefinbindung addiren: $C_6H_5CH(SR)CH_2C(SR)_2CH_3$ (B. **35**, 804). Mit alkoholischem Schwefelammonium giebt es dimeres Benzalthioaceton $(C_{10}H_{10}S)_2$, F. 132°, das mit Wasser, Säuren und Salzen wohlkrystallisirte additionelle Verbindungen liefert (B. **40**, 2982). Benzalacetonphenylhydrazon, F. 156°, lagert sich leicht in 1,6-*Diphenyl*-3-*methylpyrazolin* um (B. **20**, 1099). Oxim, F. 115° (B. **20**, 923). Beim Kochen mit Natriumhypochlorit wird Benzalaceton in Chloroform und Zimmtsäure gespalten. Bei der Reduction bildet sich neben Benzylaceton durch Vereinigung zweier Mol. des Olefinketons: *Diphenyloctadion*; ähnlich verhalten sich anscheinend die Homologen des Benzalacetons bei der Reduction (B. **35**, 968, 3089). Das Benzalacetoxim wird durch Na und Alkohol zu 1-Phenyl-3-aminobutan $C_6H_5CH_2CH_2CH(NH_2)CH_3$, durch Zinkstaub und Eisessig nur bis zum 1-Phenyl-3-aminobuten $C_6H_5CH:CHCH(NH_2)CH_3$ reducirt (B. **36**, 2997); letzteres wird durch Ozon in Benzaldehyd und α-Amidopropionaldehyd gespalten (B. **37**, 615).

Beim Nitriren liefert Benzalaceton: o- und p-**Nitrobenzalaceton**, F. 60° und 110° (S. 360). Das o-Nitrobenzalaceton geht leicht in Indigo (s. d.) über. Durch Reduction bildet es unter Wasserabspaltung *Chinaldin* (s. d.).

p-**Amidobenzalaceton**, F. 81°, p-**Dimethylamidobenzalaceton**, F. 132°, durch Condensation von Amido- bez. Dimethylamidobenzaldehyd und Aceton. Ihre rot bez. gelb gefärbten salzsauren Lösungen färben Wolle, Seide und tannirte Baumwolle orangegelb (C. 1906 II, 1324).

α- und γ-**Benzylidenmethylaethylketon** $C_6H_5CH:CHCOC_2H_5$, F. 30°, Kp.$_{12}$ 142°, und $C_6H_5CH:C(CH_3)COCH_3$, F. 38°, Kp.$_{12}$ 127—130°, und α- und γ-**Benzylidenmethylpropylketon** $C_6H_5CH:CHCOC_3H_7$, Kp.$_{20}$ 155°, und $C_6H_5CH:C(C_2H_5)COCH_3$, Kp.$_{18}$ 120—130°, aus Benzaldehyd und Methylaethyl- bez. Methylpropylketon mittelst Natronlauge bez. HCl. — Aus Benzaldehyd und Phenoxyaceton entsteht dagegen sowohl mit Natronlauge als mit HCl das α-**Benzylidenphenoxyaceton** $C_6H_5CH:C(OC_6H_5)COCH_3$, F. 102°, welches durch Alkalihypochlorit zu α-Phenoxyzimmtsäure (S. 418) abgebaut wird (B. **35**, 3549).

Cuminalaceton (A. **223**, 147). **Benzalpinakolin** $C_6H_5CH:CH.COC(CH_3)_3$, F. 41°, Kp.$_{25}$ 154°, aus Benzaldehyd und Pinakolin; addirt Malonsäureester unter Bildung einer δ-Ketonsäure (B. **30**, 2268).

Phenylvinylketon $C_6H_5COCH:CH_2$, Kp.$_{18}$ 115°, farbloses, stechend riechendes Oel, entsteht durch Einwirkung einer alkoholischen Jodkaliumlösung auf α,β-Dibrompropiophenon, sowie durch Destillation des Triphenacylmethylaminchlorhydrats (S. 361) mit Wasserdampf (B. **39**, 2187). Am Sonnenlicht oder beim Erhitzen polymerisirt es sich leicht. Durch Aluminiumchlorid wird es in das isomere α-Hydrindon umgewandelt. Mit Salzsäure, Alkohol und Natriumbisulfit vereinigt es sich leicht unter Lösung der Doppelbindung; mit Phenylhydrazin giebt es 1,3-Diphenylpyrazolin (C. 1910 I, 434).

Phenylpropenylketon $C_6H_5COCH:CH.CH_3$, Kp.$_{20}$ 135°, entsteht auch aus Crotonylchlorid, Benzol und $AlCl_3$. **Allylacetophenon** $C_6H_5CO.CH_2.CH_2.CH:CH_2$, Kp. 236°, aus Allylbenzoylessigsäure (B. **16**, 2132).

4b. Oxyphenylolefinketone. o-**Oxybenzalaceton**, *Methyl-o-cumarketon* $HO.C_6H_4CH:CH.COCH_3$, F. 139°, aus Salicylaldehyd und Aceton, sowie mit Emulsin aus **Glucomethyl-o-cumarketon** $C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4CH:CH.COCH_3$, F. 192°, dem Product der Condensation von Helicin (s. d.) mit Aceton (B. **24**, 3180). p-**Oxybenzalaceton**, F. 103°, aus p-Oxybenzaldehyd, Aceton und HCl neben dem als Hauptproduct auftretenden p_2-Dioxydibenzalaceton (B. **36**, 134); o-, m- und p-**Oxybenzalaceton-o-essigsäure**, F. 108°, 122° und 177° (B. **19**, 3056). **Piperonylidenaceton** $CH_2O_2C_6H_3CH:CHCOCH_3$, F. 96° (B. **28**, R. 1009).

5. Phenylacetylenaldehyde: Phenylpropargylaldehyd $C_6H_5C⋮C.CHO$, Kp.$_{28}$ 128°, aus Phenylacetylennatrium mit Ameisenester in Aether (C. 1903 II, 569) oder besser aus seinem Acetal, das leicht aus α-Bromzimmtaldehydacetal (S. 399) erhalten wird, durch Behandeln mit verd. Mineralsäuren gewonnen, wird durch wässerige Alkalien schon in der Kälte in Phenylacetylen und Ameisensäure gespalten; sein Oxim $C_6H_5CC.CH:NOH$, F. 108°, wird durch wässeriges Alkali zu *Phenylisoxazol*, durch Natriumaethylat weiter zu ω-Cyanacetophenon $C_6H_5CH_2.CO.CN$ (S. 378) isomerisirt (B. **36**, 3670).

6. Phenylacetylenketone werden synthetisch aus Phenylacetylennatrium mit Säure-estern, -chloriden oder -anhydriden gewonnen (C. 1900 I, 1290; II, 1231; 1902 I, 404). **Acetylphenylacetylen** $C_6H_5C⋮CCOCH_3$, Kp.$_{22}$ 130°, giebt mit Schwefelsäure: Benzoylaceton (S. 362), wird durch Kalilauge in Phenylacetylen und Essigsäure gespalten. **Butyrylphenylacetylen** C_3H_7CO $C⋮CC_6H_5$, Kp.$_9$ 136°. **Benzoylamylacetylen** $C_6H_5COC⋮CC_5H_{11}$, Kp.$_{19}$ 178°, aus Oenanthylidennatrium mit Benzoylchlorid, giebt mit verd. Schwefelsäure Benzoylcaproylmethan.

7. Phenyldiolefinketone. Cinnamylidenaceton $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CO.CH_3$, F. 68°, wird durch Condensation von Zimmtaldehyd und Aceton erhalten; sein Oxim giebt bei der trockenen Destillation ein Pyridinderivat (B. **29**, 613). **Piperonylenaceton** $(CH_2O_2)C_6H_3.CH:CH.CH:CH.CO.CH_3$, F. 89° (B. **28**, 1193). **Benzalmesityloxyd** $C_6H_5.CH:CH.CO.CH:C(CH_3)_2$, Kp.$_{14}$ 178° (B. **14**, 351).

8. Phenylolefincarbonsäuren.

Man hat zwei Klassen von Phenylolefinmonocarbonsäuren zu unterscheiden. Die einen leiten sich von gesättigten Benzolcarbonsäuren dadurch ab, dass Benzolwasserstoff durch eine ungesättigte Seitenkette ersetzt ist, wie in der Vinylbenzoësäure. Die anderen sind phenylirte Olefinmonocarbonsäuren.

A. Phenylolefincarbonsäuren, deren CO_2H am Kern oder an gesättigter Seitenkette steht:

o-Vinylbenzoësäure $CH_2{:}CH[2]C_6H_4CO_2H$. Im Vinylrest und im Benzolrest gechlorte o-Vinylbenzoësäuren wurden aus gechlorten Hydrinden- und Naphtochinon-derivaten durch Aufspaltung erhalten (B. **27**, 2761; A. **275**, 347). **m-Vinylbenzoësäure,** F. 95°, aus m-Amidostyrol (B. **26**, R. 677). o-, m- und **p-Isopropenylbenzoësäure** $CH_2{:}C(CH_3).C_6H_4CO_2H$ schmelzen bei 60°, 99° und 161° (A. **219**, 270; **248**, 64; **275**, 160).

o-Vinylphenylessigsäure $CH_2{:}CH.C_6H_4.CH_2.CO_2H$. Im Vinylrest gechlorte Abkömmlinge dieser Säure wurden ebenfalls durch Aufspaltung gechlorter Ketohydronaphtaline erhalten (B. **21**, 3555).

B. Phenylolefincarbonsäuren, deren CO_2H in der ungesättigten aliphatischen Seitenkette steht. Die eigentlichen Phenylolefinmonocarbonsäuren lassen sich durch Oxydation entsprechender Alkohole und Aldehyde, sowie auf ähnliche Weise aus den Phenylparaffinmonocarbonsäuren gewinnen, wie die Olefincarbonsäuren aus den Paraffinmonocarbonsäuren oder Fettsäuren (Bd. I). Weit wichtiger aber ist eine kernsynthetische Methode geworden, die in der Einwirkung des Natriumsalzes und des Anhydrides einer Fettsäure auf einen aromatischen Aldehyd besteht: die Perkin'sche Reaction.

Geschichte. Bereits im Jahre 1856 hatte Bertagnini gefunden, dass durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Acetylchlorid: Zimmtsäure entsteht, 1865 erhielt W. H. Perkin sen. das Cumarin, das Lacton der o-Oxyzimmtsäure (S. 409) synthetisch aus Natriumsalicylaldehyd durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid. 1875 gab W. H. Perkin dieser Reaction eine andere Form, indem er auf Salicylaldehyd Natriumacetat und Essigsäureanhydrid einwirken liess. In dieser Form erwies sich die Perkin'sche Reaction ausserordentlich verallgemeinerungsfähig. An dem Ausbau der Perkin'schen Reaction, einer der fruchtbarsten kernsynthetischen Methoden, beteiligten sich in der Folge zahlreiche Chemiker. — Ueber den Verlauf der Reaction wurden von Baeyer und O. R. Jackson, Conrad und Bischoff, Oglialoro, und besonders durch Fittig und seine Schüler Jayne und Slocum Versuche angestellt (A. **215**, 97, 116; **227**, 48):

1. Bei der Condensation aromatischer Aldehyde und Fettsäuren vereinigt sich das mit dem Carboxyl verbundene Kohlenstoffatom mit dem Kohlenstoff der Aldehydogruppe.

2. Es bleibt zunächst noch zweifelhaft, ob die Reaction zwischen dem Aldehyd und dem Na-Salz oder dem Anhydrid der Fettsäure stattfindet, da bei Anwendung eines Gemisches von Anhydrid und Na-Salz zweier verschiedener Säuren meist je nach den Umständen wechselnd zusammengesetzte Gemische der beiden möglichen Phenylolefincarbonsäuren entstehen; vgl. hierzu B. **34**, 918.

3. Die Condensation verläuft in zwei Phasen: a) Addition von Aldehyd und Säure, nach Art der Aldolbildung, zu einer β-Oxysäure; b) Abspaltung

von Wasser aus der β-Oxysäure, wodurch die Olefincarbonsäure entsteht. In manchen Fällen hat sich die Reaction in der ersten Phase festhalten lassen:

$$\text{a) } C_6H_5.CHO + CH_3CO_2H \longrightarrow C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO_2H$$
$$\text{b) } C_6H_5.CH(OH)CH_2.CO_2H \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5.CH{:}CH.CO_2H.$$

Eine zweite Methode, Phenylolefincarbonsäuren kernsynthetisch zu bereiten, besteht in der Condensation von aromatischen Aldehyden und Fettsäureestern mittelst Natriumaethylat oder metallischem Natrium (Claisen, B. **23**, 976; **38**, 1953):

$$C_6H_5.CHO + CH_3CO_2C_2H_5 \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5.CH{:}CH.CO_2C_2H_5.$$

Phenylacrylsäuren. Der Structurtheorie nach sind zwei Isomere, die α- und die β-Phenylacrylsäure möglich, die auch in der Zimmtsäure und der Atropasäure bekannt sind:

β-Phenylacrylsäure, Zimmtsäure $C_6H_5.CH{:}CH.CO_2H$; α-Phenylacrylsäure, Atropasäure $C_6H_5.C\begin{smallmatrix}CO_2H\\CH_2\end{smallmatrix}$.

Zimmtsäure, *β-Phenylacrylsäure, Acidum cinnamylicum* $C_6H_5.CH{:}CH.CO_2H$ (Raumformel s. S. 404), F. 133°, Kp. 300°, findet sich im Peru- und Tolubalsam, im Storax (s. Zimmtalkohol S. 398), in einigen Benzoëharzen und neben α- und β-Truxillsäure und Allozimmtsäure in den Spaltungssäuren der Nebenalkaloïde des Cocaïns.

Bildungsweisen. Sie entsteht 1. durch Oxydation ihres Alkohols und ihres Aldehydes, 2. durch Reduction der Phenylpropiolsäure mit Zinkstaub und Eisessig (B. **22**, 1181), 3. kernsynthetisch aus Benzaldehyd: a) mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid, b) mit Essigester und Natriumaethylat (s. o.), 4. aus Benzalchlorid durch Erhitzen mit Natriumacetat, eine Reaction, die zur technischen Bereitung der Zimmtsäure dient (B. **15**, 969), 5. durch Erhitzen von Benzalmalonsäure (S. 421), 6. ihr Phenylester durch Erhitzen von Fumarsäurephenylester (S. 191), 7. durch Abspaltung von Wasser aus der synthetisch darstellbaren β-Phenylhydracrylsäure.

Eigenschaften und Verhalten. Die Zimmtsäure krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln, aus Alkohol in dicken Prismen. Sie löst sich in 3500 T. Wasser von 17°, leicht in heissem Wasser. Man reinigt sie durch Destillation unter stark vermindertem Druck oder durch Krystallisation aus Petroleumbenzin (A. **188**, 194). Eisenchlorid erzeugt in der Lösung zimmtsaurer Salze einen gelben Niederschlag.

Durch Oxydation mit Salpetersäure oder mit Chromsäure geht sie in Benzaldehyd und Benzoësäure, mit MnO_4K in die bei 141° schmelzende Phenylglycerinsäure (S. 370) über. Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt sie in Benzoësäure und Essigsäure. Als ungesättigte Säure addirt sie leicht Wasserstoff, Brom-, Jodwasserstoff, Brom, Chlor und unterchlorige Säure unter Bildung von Hydrozimmtsäure (S. 270), β-Brom-, β-Jodhydrozimmtsäure (S. 370), Phenyl-α,β-dichlor-, -α,β-dibrompropionsäure oder Zimmtsäuredichlorid, Zimmtsäuredibromid und β-Phenyl-α-chlormilchsäure (S. 371).

Abkömmlinge der Zimmtsäure: Methylester F. 33°, Kp. 263°, findet sich in einigen *Alpinia*arten. Aethylester Kp. 271°. Phenylester F. 72°, $Kp._{15}$ 206°, s. Zimmtsäure. Brenzcatechinester F. 129° (B. **11**,

1220; **18**, 1945; **25**, 3533). Benzylester, F. 30°, findet sich im Perubalsamöl (B. **2**, 180). Styrylester, *Styracin* F. 14°. Chlorid F. 35°, $Kp._{25}$ 154°. Anhydrid F. 130° (B. **27**, 284). Amid F. 141°. Anilid F. 151°. Nitril F. 11°, Kp. 254° (B. **15**, 2544; **27**, R. 262).

Labile und polymere Modificationen der Zimmtsäure: Wie bei den β-Alkylacrylsäuren (Bd. I), so sind auch bei den β-Phenylacrylsäuren neben den gewöhnlichen stabilen, die entsprechenden labilen, stereoisomeren Formen, die sog. **Allozimmtsäuren** aufgefunden worden. Die Allozimmtsäure selbst zeigt die auffallende und höchst bemerkenswerte Eigenschaft, in drei chemisch identischen aber krystallographisch verschiedenen Formen auftreten zu können, die durch einen einfachen Schmelz- oder Krystallisationsprocess ineinander umgewandelt werden können (Biilmann, B. **42**, 182, 1443). Von diesen drei Formen der Allozimmtsäure, F. 42° (früher Isozimmtsäure von Erlenmeyer sen.), F. 58° (früher Isozimmtsäure von Liebermann) und F. 68° (früher Allozimmtsäure von Liebermann), ist die Säure vom Schmp. 42° die labilste, aber diejenige, welche man, unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmassregeln, stets aus dem Schmelzflusse und den Auflösungen aller drei Säuren, sowie auch aus den Lösungen ihrer Salze durch Fällen mit Säure erhält (B. **42**, 4659; **43**, 411). Sie bildet bei allen Reactionen, bei denen Allozimmtsäure entsteht, das primäre Product, das jedoch ausserordentlich leicht, namentlich bei der Berührung mit den geringsten Krystallspuren der anderen Säuren, in diese, namentlich in die beständigste, bei 68° schmelzende Säure übergeht. Man erhält die Allozimmtsäure und zwar bald die eine oder die andere der drei Formen: 1. durch halbseitige Reduction der Phenylpropiolsäure (S. 414) mit Wasserstoff und kolloïdalem Palladium (B. **42**, 3930); 2. durch Reduction der Allo-α- und Allo-β-bromzimmtsäure mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung; 3. durch Bestrahlung einer alkoholischen Lösung von gewöhnlicher Zimmtsäure mit ultraviolettem Licht (B. **42**, 4869); 4. neben viel gewöhnlicher Zimmtsäure durch Erhitzen von Benzalmalonsäure. Die Säure, F. 58°, ist zuerst aus den Spaltungssäuren der Nebenalkaloïde des Cocaïns, neben der gewöhnlichen Zimmtsäure, aufgefunden worden. Die Allozimmtsäure, F. 68°, bildet ein in Ligroïn schwer lösliches Anilinsalz, F. 83°; mit Chlor und Brom liefert sie von dem Zimmtsäuredichlorid und -dibromid verschiedene Additionsproducte: Allozimmtsäuredichlorid und Allozimmtsäuredibromid (S. 372). Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck, durch conc. Schwefelsäure, sowie durch Belichten in Benzollösung unter Zusatz von etwas Jod wird sie in gewöhnliche Zimmtsäure umgewandelt (B. **28**, 1446). Bei der Oxydation mit MnO_4K bildet sie die bei 121° schmelzende Phenylglycerinsäure (S. 370). Bei der Behandlung mit rauchender Schwefelsäure geht sie, im Gegensatz zur gewöhnlichen Zimmtsäure, unter Wasserabspaltung und Polymerisation leicht in *Truxon* über (B. **31**, 2095). Aus diesem Verhalten, vor allem aber auf Grund ihrer Entstehung aus der Phenylpropiolsäure bez. der β-Bromallozimmtsäure, sieht man in der Allozimmtsäure die maleïnoïde oder cis-Form, und demnach in der gewöhnlichen Zimmtsäure die fumaroïde oder trans-Form der β-Phenylacrylsäure:

$$\begin{array}{cc} \mathrm{H{-}C{-}C_6H_5} & \mathrm{H{-}C{-}C_6H_5} \\ \| & \| \\ \mathrm{HO_2C{-}C{-}H} & \mathrm{H{-}C{-}CO_2H} \end{array}$$

gewöhnl. Zimmtsäure. Allozimmtsäure.

Mit dieser Auffassung steht in Uebereinstimmung das Verhalten der o-Oxyzimmtsäuren (S. 410), bei denen die räumliche Configuration aus der mehr oder minder grossen Neigung zur Wasserabspaltung abgeleitet worden

ist, sowie die Fähigkeit der Allozimmtsäure, im Gegensatz zur Zimmtsäure mit Mercurisalzen eine additionelle Verbindung der Formel $C_6H_5CH(OH)CH$ Hg.COO einzugehen, eine Fähigkeit, die auf Grund von Beobachtungen bei anderen cis-transisomeren Olefindicarbonsäuren nur den maleïnoïden Formen zugeschrieben wird (B. **43**, 568).

Durch Belichten in festem Zustande wird die Zimmtsäure in die polymere sog. α-Truxillsäure $(C_6H_5C_2H_2COOH)_2$ umgewandelt (B. **35**, 2908, 4128), welche sich neben β-, γ- und δ-Truxillsäure auch bei den Nebenalkaloïden des Cocaïns findet; durch Destillation werden die Truxillsäuren wieder in die gew. Zimmtsäure gespalten, sie sind vielleicht Diphenyltetramethylendicarbonsäuren (vgl. S. 13). Es ist bemerkenswert, dass der Uebergang der Zimmtsäure in Truxillsäure nicht von einer Energieänderung begleitet ist, da die Verbrennungswärme ungeändert bleibt (Z. physik. Ch. **48**, 345).

In der Seitenkette substituirte Zimmtsäuren. a) Phenylmonohalogenacrylsäuren. Während die Structurtheorie zwei isomere Phenylmonochloracrylsäuren voraussehen lässt, sind tatsächlich von jeder dieser Structurisomeren zwei Modificationen bekannt (s. o.). Man pflegt dieselben als α- und β-Chlorzimmtsäure und als Allo-α- und Allo-β-chlorzimmtsäure zu unterscheiden (B. **22**, R. 741; A. **287**, 1).

α-Chlorzimmtsäure $C_6H_5.CH:CCl.CO_2H$, F. 137°, entsteht 1. aus Phenyl-α,β-dichlorpropionsäure mit alkoholischem Kali, 2. aus Benzaldehyd, monochloressigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid, 3. aus Phenyl-α-chlormilchsäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, 4. aus dem Aldehyd mit CrO_3 (B. **24**, 249). **Allo-α-chlorzimmtsäure,** F. 111°, entsteht neben der α-Chlorzimmtsäure nach Bildungsweise 1.

β-Chlorzimmtsäure $C_6H_5.CCl:CH.CO_2H$, F. 132,5°, und **Allo-β-chlorzimmtsäure,** F. 142°, entstehen durch Addition von Salzsäure an Phenylpropiolsäure.

α-Bromzimmtsäure $C_6H_5.CH:CBr.CO_2H$, F, 130°, und **Allo-α-bromzimmtsäure,** F. 120° (Glaser's β-Bromzimmtsäure), entstehen aus Phenyl-α,β-dibrompropionsäure mit alkoholischem Kali (vgl. C. 1903 II, 114). Die letztere geht beim Erhitzen in die höher schmelzende α-Bromzimmtsäure über und liefert in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub Allozimmtsäure. Beide geben bei der Oxydation Benzaldehyd.

β-Bromzimmtsäure $C_6H_5.CBr:CH.CO_2H$, F. 133°, und **Allo-β-bromzimmtsäure,** F. 158,5°, entstehen nebeneinander durch Addition von Bromwasserstoff an Phenylpropiolsäure. Die *Allo*säure geht beim Erhitzen in die niedriger schmelzende β-Bromzimmtsäure über und giebt bei der Reduction neben Zimmtsäure *Allozimmtsäure.*

β-Jodzimmtsäure $C_6H_5CJ:CHCOOH$ wird durch Jodiren von Zimmtsäure in Pyridinlösung erhalten (C. 1899 II, 527).

b) Phenyldihalogenacrylsäuren entstehen durch Addition der Halogene an Phenylpropiolsäure. **Dichlorzimmtsäure** $C_6H_5.CCl:CCl.CO_2H$, F. 120° (B. **25**, 2665). α- und **β-Dibromzimmtsäure,** F. 139° und 100° (B. **25**, 2665). **Dijodzimmtsäure,** F. 121° (B. **24**, 4113).

c. **α-Amidozimmtsäure** $C_6H_5.CH:C(NH_2).CO_2H$ zersetzt sich bei 240° bis 250° bei raschem Erhitzen unter Bildung von Phenylvinylamin. Ihr salzsaures Salz wird durch Erhitzen des Benzoylamidozimmtsäureanhydrids (s. u.) mit Salzsäure auf 120° erhalten. Die Säure selbst lässt sich durch Natriumacetat oder Soda aus dem Chlorhydrat abscheiden. Das Amid einer isomeren (?) α-Amidozimmtsäure, F. 160°, entsteht bei der Einwirkung von

Ammoniak auf Phenyldibrompropionsäureester oder α-Bromzimmtsäureester (B. **29**, R. 795).

α-**Acetamidozimmtsäure** $C_6H_5.CH:C(NHCOCH_3).CO_2H + 2H_2O$ schmilzt wasserfrei bei 190° unter Zersetzung. Sie entsteht aus dem Anhydrid mit Natronlauge. α-**Acetamidozimmtsäureanhydrid** $C_6H_5CH:\dot{C}.N:\dot{C}CH_3$ (CO—O), F. 146°, entsteht aus Phenyl-α-amidomilchsäure mit Essigsäureanhydrid und aus Glycocoll, Benzaldehyd, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid. α-**Benzoylamidozimmtsäureanhydrid**, F. 165°, entsteht durch Condensation von Hippursäure und Benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (S. 276); durch Erhitzen mit verdünnten Alkalien geht es in die α-**Benzoylamidozimmtsäure** $C_6H_5CH:C(NHCOC_6H_5)COOH$ über, die sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Bildung von Phenylacetaldehyd zersetzt und durch einen Ueberschuss von Alkali in Benzamid und Phenylbrenztraubensäure (S. 377) gespalten wird (B. **33**, 2036). p-**Oxybenzoylamidozimmtsäureanhydrid**, F. 173°, aus p-Oxybenzaldehyd, Hippursäure etc.; die entsprechende Säure wird durch Natriumamalgam zu Benzoyltyrosin (S. 368) reducirt.

Im Benzolrest monosubstituirte Zimmtsäuren sind isomer mit den entsprechenden in der Seitenkette monosubstituirten Zimmtsäureabkömmlingen.

1. Monohalogenzimmtsäuren sind von den drei Nitrozimmtsäuren ausgehend dargestellt worden (B. **16**, 2040; **18**, 961; **25**, 2109).

o-, m-, p-**Chlorzimmtsäure**, F. 200°, 176° und 241°.

o- und m-**Bromzimmtsäure**, F. 212° und 178°.

o-, m-, p-**Jodzimmtsäure**, F. 213°, 181° und 255°.

2. Nitrozimmtsäuren. Durch Eintragen von Zimmtsäure in Salpetersäure, D. 1,5, entstehen neben p-Nitrozimmtsäure 60 pct. o-Nitrozimmtsäure, die sich durch die geringere Löslichkeit des Aethylesters der p-Nitrosäure in Alkohol bequem voneinander trennen lassen. Durch Verseifung der reinen Aethylester mittelst Natriumcarbonat oder verdünnter Schwefelsäure erhält man die reinen Säuren (A. **212**, 122, 150; **221**, 265). Ferner können die drei isomeren Nitrozimmtsäuren aus den drei Mononitrobenzaldehyden (S. 255) mittelst der Perkin'schen Reaction (S. 402) gewonnen werden:

o-, m-, p-**Nitrozimmtsäure**, F. 240°, 197° und 286°.

o-, m-, p-**Nitrozimmtsäureaethylester**, F. 44°, 78°, 138°.

Durch Oxydation gehen die drei Nitrozimmtsäuren in die drei Nitrobenzaldehyde (S. 255) und Nitrobenzoësäuren (S. 291) über.

Durch weiteres Nitriren der o-, m- und p-Nitrozimmtsäuren entstehen Dinitrozimmtsäuren, welche eine NO_2-Gruppe in der Seitenkette enthalten (s. u.); o,p-**Dinitrozimmtsäure** $(NO_2)_2[2,4]C_6H_3CH:CHCOOH$, F. 179°, wird aus o,p-Dinitrobenzaldehyd (S. 256) nach der Perkin'schen Reaction erhalten (M. **23**, 534). m- und p-**Nitrosozimmtsäure** zersetzen sich bei 230 bez. 220° (C. 1904 II, 1498).

Sowohl in der Seitenkette als im Benzolrest substituirte Zimmtsäuren. α,m-**Dinitrozimmtsäure** $NO_2[3]C_6H_4.CH:C(NO_2)CO_2H$, aus m-Nitrozimmtsäureester mit Salpeterschwefelsäure (A. **229**, 224). α,p-**Dinitrozimmtsäure**, *p-Nitrophenyl-α-nitroacrylsäure*, aus p-Nitrozimmtsäure (A. **229**, 224). Siehe auch ω,p-Dinitrophenylaethylen (S. 391) und p-Amidophenylalanin (S. 368). α- und β-**Nitro-o-amidozimmtsäure**, F. 240° und 254°, aus o-Amidozimmtsäure.

3. Amidozimmtsäuren können aus den drei Mononitrozimmtsäuren durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhalten werden; vorteilhafter erfolgt die Reduction mit Ferrosulfat in alkalischer Lösung (B. **15**, 2294; A. **221**, 266): o-, m-, p-**Amidozimmtsäure**, F. 158°, 181° und 176°. Durch

Kochen ihrer Diazoverbindungen mit Halogenwasserstoffsäuren sind die oben beschriebenen Halogenzimmtsäuren, durch Kochen mit Wasser o-, m-, p-Cumarsäure (S. 410, 412) erhalten worden.

Carbostyrilbildung. Abweichend von dem Verhalten der o-Amidohydrozimmtsäure zeigt die freie o-Amidozimmtsäure beim Erhitzen für sich keine innere Anhydridbildung, sie verhält sich ähnlich wie die o-Cumarsäure. Die innere Anhydridbildung erfolgt aber beim Erhitzen von o-Amidozimmtsäure mit Salzsäure (B. **13**, 2070) oder 50pctiger Schwefelsäure (B. **18**, 2395). Das so entstehende Anhydrid ist das von Chiozza 1852 bei der Reduction der o-Nitrozimmtsäure mit Schwefelammonium entdeckte **Carbostyril**, welches man sowohl als Lactam wie als Lactim auffassen kann:

Lactamformel $C_6H_4\begin{cases}[1]CH{:}CH\\ [2]NH.\dot{C}O\end{cases}$, Lactimformel $C_6H_4\begin{cases}[1]CH{:}CH\\ [2]N : \dot{C}(OH)\end{cases}$

Nach der zweiten Formel ist das Carbostyril nichts anderes als α-Oxychinolin; es wird daher erst später bei dem Chinolin abgehandelt, ebenso wie die von beiden Formeln sich ableitenden Alkylverbindungen.

o-Benzoylamidozimmtsäure $C_6H_5CONH.C_6H_4CH{:}CHCOOH$, F. 192°, entsteht aus N-Benzoyltetrahydrochinaldin durch Oxydation (B. **25**, 1263).

o-Aethylamidozimmtsäure, F. 125° (B. **15**, 1423); ihr Nitrosamin, F. 150° u. Z., wird bei der Reduction zu *Aethylisindazolessigsäure* condensirt.

4. **o-Hydrazinzimmtsäure** $NH_2NH.C_6H_4CH{:}CH.CO_2H$ schmilzt bei 171° unter Zersetzung in Indazol $C_6H_4\langle{}^{CH.NH}_{N}\rangle$ (s. d.) und Essigsäure. **o-Sulfohydrazinzimmtsäure** $SO_3H.NH.NH.C_6H_4CH{:}CH.CO_2H$, aus o-Diazozimmtsäurechlorhydrat mit Natriumsulfit. Sie zerfällt beim Behandeln mit heisser Salzsäure in die o-Hydrazinzimmtsäure und **o-Hydrazinzimmtsäurelactam** $C_6H_4\begin{cases}[1]CH{:}CH.CO\\ [2]N(NH_2)/\end{cases}$, F. 127° (A. **221**, 274).

5. **Sulfozimmtsäuren** entstehen aus der Zimmtsäure mit rauchender Schwefelsäure (A. **173**, 8); die m-Verbindung ist aus m-Benzaldehydsulfosäure (S. 258) kernsynthetisch erhalten worden. Die p-Sulfozimmtsäure giebt bei der Reduction unter Abspaltung der Sulfogruppen Hydrozimmtsäure (B. **33**, 2014; C. 1903 II, 438).

Homologe Zimmtsäuren. Im Benzolrest alkylirte Zimmtsäuren entstehen durch Condensation alkylirter Benzaldehyde mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid. Aus den drei Tolylaldehyden: o-, m-, p-**Methylzimmtsäure**, β,o-, m-, p-*Tolylacrylsäure*, F. 169°, 115° und 196°. Aus Cuminol: **p-Cumenylacrylsäure** $(CH_3)_2CH[4]C_6H_4CH{:}CH.CO_2H$, F. 158°. Letztere giebt beim Nitriren, neben der p-Nitrosäure, o-Nitrocumenylacrylsäure, die dieselben Umwandlungsreactionen zeigt wie o-Nitrozimmtsäure (B. **19**, 255).

α-Alkylsubstituirte Zimmtsäuren entstehen durch Condensation von Benzaldehyd mit propionsaurem, buttersaurem, capronsaurem Natrium etc. und Essigsäureanhydrid (A. **227**, 57; B. **34**, 918).

α-**Methylzimmtsäure**, α-*Benzalpropionsäure*, β-*Phenylmethacrylsäure* $C_6H_5.CH{:}C(CH_3)CO_2H$, 2 Mod.: F. 82° und 74°, Kp. 288°, bildet sich auch aus Propionsäurebenzylester mit Natrium (vgl. S. 266), sowie aus α-Methyl-β-phenylaethylenmilchsäure (S. 369) durch Wasserabspaltung (C. 1898 I, 674; B. **20**, 617). **Phenylangelikasäure**, α-*Aethylzimmtsäure*, α-*Benzal*-n-*buttersäure* $C_6H_5.CH{:}C(C_2H_5)CO_2H$, F. 104° (B. **23**, 978).

β-Alkylsubstituirte Zimmtsäuren erhält man durch Wasserabspaltung aus β-Arylalkylhydracrylsäuren, den Condensationsproducten

aromatischer Ketone mit Bromessigester und Zink bez. Jodessigester und Magnesium (B. **40**, 1589; **41**, 5).

β-Methylzimmtsäure, *β-Phenylcrotonsäure* $C_6H_5C(CH_3)$:CHCOOH, F. 98°, $Kp._{11}$ 167°; Anilid, aus Dypnonoxim durch Beckmann'sche Umlagerung (B. **37**, 733). **β-Aethyl-**, **β-n-Propyl-** und **β-Isobutylzimmtsäure** schmelzen bei 95°, 94° und 86°.

Höhere -Phenylolefincarbonsäuren entstehen aus Lactoncarbonsäuren unter Abspaltung von CO_2 beim Erhitzen und durch Reduction von Phenyldiolefincarbonsäuren.

γ-Phenylisocrotonsäure, *β-Benzalpropionsäure* C_6H_5.CH:CH.CH_2.CO_2H, F. 86°, Kp. 302° unter teilweisem Zerfall in Wasser und *α-Naphtol*. Sie entsteht durch Abspaltung von CO_2 und Umlagerung aus Phenylparaconsäure (S. 384) (C. 1899 I, 792), aus Phenyltrimethylentricarbonsäure $C_6H_5C(COOH)\langle{}^{CHCOOH}_{CHCOOH}$ (B. **25**, 1155) beim Erhitzen, sowie durch Erwärmen von Benzaldehyd, Malonsäure und Pyridin aus der zunächst gebildeten Benzalmalonsäure durch CO_2-Abspaltung und Verschiebung der Doppelbindung (s. u.) (A. **345**, 244). Mit Bromwasserstoff verbindet sie sich zu γ-Phenyl-γ-brombuttersäure, die mit Sodalösung behandelt Phenylbutyrolacton bildet, in das die Phenylisocrotonsäure auch mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure z. T. übergeführt werden kann (S. 370); conc. Salzsäure condensirt die Phenylisocrotonsäure zu einer polymeren einbasischen Lactonsäure, F. 179° (B. **23**, 3520). α- und **β-Methylphenylisocrotonsäure**, F. 110° und 112° (A. **255**, 262). **Δ^2-Dihydrocinnamenylacrylsäure** C_6H_5.CH_2.CH:CH.CH_2.CO_2H, F. 31°, entsteht aus Cinnamenylacrylsäure (S. 416) durch Natriumamalgam, sowie durch Erhitzen von Δ^2- und Δ^1-Cinnamylidenmalonsäure. **α-Benzylcrotonsäure** $C_6H_5CH_2C$(:CH.CH_3)COOH, F. 99°, durch Abspaltung von Wasser aus der α-Benzyl-β-oxybuttersäure.

Bemerkenswert ist das Verhalten dieser Phenylolefincarbonsäuren gegen Alkalien. Während die aliphatischen β,γ-ungesättigten Säuren durch Alkali in die isomeren α,β-ungesättigten Säuren umgelagert werden (Bd. I), zeigen die aromatischen Olefincarbonsäuren gleichzeitig die Neigung, die Doppelbindung in die Nachbarschaft der Phenylgruppe zu verlegen (vgl. den Uebergang der Δ^2-Styrole in die Δ^1-Styrole S. 389). So liefert die Δ^2-Dihydrocinnamenylacrylsäure mit Natronlauge ein Gemisch der Δ^1- und Δ^3-Säure (B. **38**, 2742), die Phenylcrotonsäure bez. Benzalmalonsäure geht bereits durch Erwärmen mit Pyridin fast vollständig in die Phenylisocrotonsäure über (s. o.), eine Reaction, die durch Kochen mit Natronlauge teilweise umkehrbar ist (A. **283**, 309), die α-Benzylcrotonsäure endlich giebt beim Schmelzen mit KOH Phenylangelikasäure (J. pr. Ch. [2] **74**, 334; vgl. auch A. **319**, 144):

C_6H_5CH:CH.CH_2.CH_2.CO_2H ⟵ $C_6H_5CH_2$.CH:CH.CH_2CO_2H ⟶
Δ^3-Säure, F. 90° — Δ^2-Dihydrocinnamenylacrylsäure

$C_6H_5CH_2$.CH_2CH:CHCO_2H
Δ^1-Säure, F. 104°.

C_6H_5CH:CH.CH_2.COOH ⇄ $C_6H_5CH_2$CH:CH.COOH
Phenylisocrotonsäure, F. 86°. — Phenylcrotonsäure, F. 65°.

$C_6H_5CH_2C$(:CHCH_3)COOH ⟶ C_6H_5CH:C(CH_2.CH_3)COOH
α-Benzylcrotonsäure, F. 99°. — Phenylangelikasäure, F. 105°.

Die Δ^3-Dihydrocinnamenylacrylsäure ist ferner durch Destillation der δ-Phenyl-δ-valerolacton-γ-carbonsäure gewonnen worden.

Atropasäure, *α-Phenylacrylsäure* $C_6H_5C\langle{}^{CO_2H}_{CH_2}$, F. 106°. Diese mit der Zimmtsäure structurisomere Säure entsteht aus Tropasäure (S. 366) und aus Atrolactinsäure (S. 366) beim Erhitzen mit Salzsäure oder Barythydrat. Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, mit Wasserdämpfen flüchtig, leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Mit Chromsäuremischung oxydirt bildet sie Benzoësäure, mit Aetzkali verschmolzen α-Toluylsäure und Ameisensäure. Durch Einwirkung von Natriumamalgam geht sie in Hydratropasäure (S. 270), von Chlor- und Bromwasserstoff in α- und β-Halogenhydratropasäuren (S. 367) über. Durch andauerndes Schmelzen, oder durch Erhitzen mit Wasser oder Salzsäure wird die Atropasäure in zwei polymere Isatropasäuren, *Diatropasäuren* $(C_9H_8O_2)_2$, F. 237° und 206°, umgewandelt, die zu der Atropasäure vielleicht in einem ähnlichen Verhältniss stehen, wie die Truxillsäuren (S. 405) zur Zimmtsäure (B. **28**, 137).

Methylatropasäure $C_6H_5.C\langle{}^{CO_2H}_{CH.CH_3}$, F. 135°, entsteht aus Phenylessigsäure und Paraldehyd mit Essigsäureanhydrid (B. **19**, R. 251).

Phenylallylessigsäure $C_6H_5CH(CH_2CH:CH_2)COOH$, Kp. 200°, ist aus Phenylallylmalonsäure, ihr Nitril auch aus Benzylcyanid, Jodallyl und Aetznatron erhalten worden (B. **29**, 2601).

Oxyphenylolefincarbonsäuren.

A. **Monoxyphenylolefincarbonsäuren.** Bildungsweisen: Oxyphenylolefincarbonsäuren entstehen 1. aus den entsprechenden Amidophenylolefincarbonsäuren durch Kochen der Diazoverbindungen mit Wasser (B. **14**, 479), 2. kernsynthetisch aus Phenolaldehyden durch Erhitzen mit den Natriumsalzen und Anhydriden der Fettsäuren (Perkin'sche Reaction S. 402, 406).

Zu den inneren Anhydriden oder δ-Lactonen der o-Oxyzimmtsäure, den sog. Cumarinen, führen folgende Kernsynthesen (v. Pechmann): 3. Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol und Aepfelsäure, wobei wahrscheinlich zunächst der Halbaldehyd der Malonsäure sich bildet und mit dem Phenol condensirt.

4. Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenole und Acetessigester oder Monalkylacetessigester.

Das Phenol selber giebt mit Acetessigester nur eine geringe Ausbeute an Methylcumarin. Glatter als die einfachen reagiren in dieser Richtung mehrwertige Phenole, vor allem diejenigen, die 2 OH-Gruppen in m-Stellung enthalten (B. **34**, 378, 421, 660; **40**, 2731).

$$3.\quad C_6H_4\begin{cases}H + CO_2H.CH(OH).CH_2\\ O.H \qquad\qquad HO.CO\end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}[1]CH:CH\\ [2]O-CO\end{cases} \text{ Cumarin.}$$

$$4.\quad C_6H_4\begin{cases}H + CH_3.CO.CH_2\\ O.H\ \ C_2H_5O.CO\end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}[1]C(CH_3):CH\\ [2]O\text{———}CO\end{cases} \text{ β-Methylcumarin.}$$

Die Anfangsglieder der Oxyphenylolefinmonocarbonsäuren sind die Monoxyzimmtsäuren, die aus den drei Amidozimmtsäuren nach Bildungsweise 1. entstehen. Besonders wichtig sind die o-Oxyzimmtsäuren. Dieselben treten ebenso wie die Zimmtsäuren in zwei stereoisomeren Formen auf: die der stabilen trans-Form entsprechenden o-*Cumarsäuren* und die der labilen cis-Form entsprechenden *Cumarinsäuren*. Die Cu-

marinsäuren sind im allgemeinen im freien Zustande nicht beständig, sondern gehen spontan unter Abspaltung von Wasser in die zugehörigen δ-Lactone, die sog. *Cumarine* über. Dagegen sind Salze und Aether, sowohl Mono- wie Dialkylaether, der Cumarinsäuren bekannt, die den entsprechenden Verbindungen der o-Cumarsäuren isomer sind.

Man bezeichnet die Salze und Aether des Cumarins auch als α-cumarsaure, die Salze und Aether der o-Cumarsäure als β-cumarsaure Salze und Aether.

Substituirt man jedoch das in o-Stellung zum Phenolsauerstoff des Cumarins stehende Wasserstoffatom durch die Nitrogruppe, so lässt sich aus den Salzen die freie Nitrocumarinsäure abscheiden, vor der freien 3-Nitrocumarsäure dadurch ausgezeichnet, dass sie leicht durch Abspaltung von Wasser in 3-Nitrocumarin zurückgeht. Für die o-Cumar- und Cumarinsäure hat man daher, um die verschieden leichte Abspaltbarkeit von Wasser verständlich zu machen, folgende Raumformeln angenommen (vgl. dagegen A. **254**, 181):

HC.COOH $HOC_6H_4.\dot{C}H$	[HC.COOH $H\ddot{C}.C_6H_4OH$]	⟶	HC CO $H\ddot{C}.C_6H_4\dot{O}$
o-Cumarsäure	Cumarinsäure		Cumarin.

Aehnlich wie bei der Zimmtsäure (S. 403), lassen sich die stabilen o-Cumarsäuren bez. deren Abkömmlinge durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht, d. h. durch geeignete Energiezufuhr, leicht in die labilen Cumarinsäuren umwandeln. o-Cumarsäure liefert hierbei direct Cumarin (B. **44**, 637). Durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren, oder durch Einwirkung von Jod in CS_2-Lösung werden die O-Alkylcumarinsäuren in die hochschmelzenden O-Alkylcumarsäuren umgelagert (C. 1907 I, 636).

Durch Belichtung in fester Substanz gehen die o-Cumarsäuren in dimoleculare den Truxillsäuren entsprechende *Biscumarsäuren* über (B. **37**, 1383).

o-Oxyzimmtsäure, o-Cumarsäure $HO[2]C_6H_4CH:CH.CO_2H$, F. 208°, isomer mit Hydrocumarilsäure, Phenylbrenztraubensäure u. a. m., findet sich im Steinklee, *Melilotus officinalis*, neben o-Hydrocumarsäure und in den Fahamblättern von *Angrecum fragans*. Sie entsteht aus o-Amidozimmtsäure mittelst der Diazoverbindung und aus Cumarin durch Kochen mit concentrirter Kalilauge oder leichter mit Natriumaethylat (B. **18**, R. 28; **22**, 1714). Ihre Acetylverbindung wird aus Salicylaldehydnatrium und Essigsäureanhydrid erhalten (S. 409).

Die o-Cumarsäure ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Sie bildet beim Erhitzen kein Cumarin, wohl aber die durch Einwirkung von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid entstehende Acet-o-cumarsäure. Durch Natriumamalgam wird sie in o-Hydrocumarsäure oder Melilotsäure (S. 327) verwandelt, durch Alkalien in Essigsäure und Salicylsäure gespalten.

2-Methoxy-zimmtsäure $CH_3O[2]C_6H_4[1]CH:CH.CO_2H$, F. 182°, entsteht aus Salicylaldehydmethylaether mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid und durch Umlagerung aus Methylcumarinsäure (s. d.). Sie wird durch Natriumamalgam in Methylaethermelilotsäure, mit Brom in Methylaetherdibrommelilotsäure umgewandelt. **o-Cumarsäuredimethylaetherester** $CH_3O[2]C_6H_4[1]CH:CH.CO_2CH_3$, Kp. 293°, aus dem Chlorid der vorher beschriebenen Säure mit Methylalkohol. **Acet-o-cumarsäure** $CH_3CO.O[2]C_6H_4$

CH:CH.CO_2H, F. 149°, aus Salicylaldehyd, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (B. **20**, 284), s. Cumarin.

3-**Nitrocumarsäure** $NO_2[3]C_6H_3[2](OH)CH:CH.CO_2H$ entsteht bei längerem Erhitzen des Dimethylaethers mit Natronlauge. Sie erleidet durch Erhitzen mit Wasser, Alkohol oder Bromwasserstoff keine Zersetzung (Unterschied von der 3-Nitrocumarinsäure). Methylaethersäure, F. 193°, aus 3-Nitrosalicylaldehydmethylaether, und aus dem Dimethylaetherester, F. 88°, mit Soda (s. o.). Der letztere entsteht aus dem Silbersalz der Methylaethersäure mit Jodmethyl (B. **22**, 1710).

Cumarin $C_6H_4\begin{cases}[1]CH:CH \\ [2]O—\dot{C}O\end{cases}$, F. 70°, Kp. 290°, findet sich im Waldmeister, *Asperula odorata*, in den Tonkabohnen von *Dipterix odorata*, im Steinklee, *Melilotus officinalis*, und vielen anderen Pflanzen. Künstlich gewinnt man es 1. durch Erhitzen von Acet-o-cumarsäure (B. **10**, 287), dem Einwirkungsproduct von Essigsäureanhydrid auf Natriumsalicylaldehyd (A. **147**, 230) oder von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf Salicylaldehyd (Perkin sen., B. **8**, 1599); 2. aus Phenol mit Aepfelsäure und Schwefelsäure (S. 409); 3. aus β-Chlor- bez. β-Bromcumarin (s. u.) durch Reduction. Es besitzt den Wohlgeruch des Waldmeisters und wird in der Parfümerie zur Darstellung von Waldmeisteressenz verwendet.

Cumarin löst sich ziemlich leicht in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. In Kalilauge löst es sich mit gelber Farbe, wobei zunächst cumarinsaures Kalium entsteht, aus dem schon CO_2 Cumarin abscheidet. Beim Kochen mit conc. Kalilauge geht es in cumarsaures Kalium über. Durch Natriumamalgam wird es in wässeriger Lösung zu Melilotsäure (S. 327), durch Natrium und Alkohol zu o-Oxyhydrozimmtalkohol (B. **39**, 2856) reducirt. Beim Erwärmen mit wässrigalkoholischer Cyankalilösung wird durch Blausäureaddition und Verseifung o-Oxyphenylbernsteinsäure (S. 382) erhalten (A. **293**, 366). Ueber Einwirkung von Alkylmagnesiumhalogeniden auf Cumarin s. B. **37**, 489.

Cumarinmonomethylestersäure, F. 88°, und **Cumarinsäuredimethylester**, Kp. 275°, entstehen durch Erhitzen von cumarinsaurem Natrium mit Jodmethyl auf 150°. Beide Verbindungen gehen beim Erhitzen in die entsprechenden o-Cumarsäureabkömmlinge über, aus denen sie durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht erhalten werden können. **Cumaroxim**, F. 131° (B. **19**, 1662), entsteht aus Thiocumarin mit Hydroxylamin.

Cumarinbromid $C_9H_6O_2Br_2$, F. 105°, entsteht aus Cumarin mit Brom in CS_2, giebt mit alkoholischer Kalilauge α-**Bromcumarin** $C_6H_4\begin{cases}[1]CH:CBr \\ [2]O—\dot{C}O\end{cases}$; durch Kochen beider mit alkoholischer Kalilauge entsteht *Cumarilsäure* (s. d.). **Thiocumarin** $C_6H_4\begin{cases}[1]CH:CH \\ [2]O—\dot{C}S\end{cases}$, F. 101°, goldgelbe Nadeln, aus Cumarin oder o-Cumarsäure mit P_2S_5 (B. **19**, 1661).

3-**Nitrocumarinsäure** $NO_2[3]C_6H_3\begin{cases}[1]CH:CH.COOH \\ [2]OH\end{cases}$, schmilzt rasch erhitzt unter Abspaltung von Wasser bei 150° und geht bei gelindem Erwärmen mit Wasser oder Alkohol in ihr Anhydrid: 3-Nitrocumarin über, aus dem sie beim Kochen mit Soda entsteht. Sie bildet lange gelbe Prismen. Aus dem Silbersalz und Jodmethyl wird der 3-**Nitrocumarinsäuredimethylaether** gewonnen.

Homologe Cumarine. α-Alkylcumarine wurden nach Bildungsweise 2 (S. 409) unter Anwendung von Propionsäure-, Buttersäure-, Isovaleriansäureanhydrid und den Natriumsalzen gewonnen; β-Alkylcumarine aus Phenolen und Acetessigester mit Schwefelsäure (B. **17**, 2188) nach Bildungsweise 4 (S. 409). Aus den α-Alkylcumarinen wurden mit P_2S_5: α-Alkylthiocumarine (s. o.) und aus diesen mit Hydroxylamin: α-Alkylcumaroxime (s. o.) bereitet (B. **24**, 3459); **α-Methylcumarin** $C_6H_4\begin{cases}CH:C(CH_3)\\O—\dot{C}O\end{cases}$, F. 90°.

β-Methylcumarin $C_6H_4\begin{cases}C(CH_3):CH\\O——\dot{C}O\end{cases}$, F. 82° (B. **34**, 421).

Weitere homologe Cumarine s. B. **39**, 871; **41**, 830; A. **367**, 232; C. 1906 I, 933; 1908 II, 790; 1909 I, 373.

p-Amido-β-methylcumarin, Mono- und Dimethylamido-β-methylcumarin, F. 230°, 123° und 143°, aus Amido-, Monomethyl- und Dimethylamidophenol mit Acetessigester (B. **30**, 277; **32**, 3690).

m-Cumarsäure $HO[3]C_6H_4.CH:CH.CO_2H$, F. 191°, wurde aus m-Amidozimmtsäure und aus m-Oxybenzaldehyd dargestellt (B. **15**, 2049, 2297). **Nitro-m-cumarsäuren** s. B. **22**, 292. **o-Amido-m-cumarsäure,** aus o-Nitrozimmtsäure durch Electrolyse (B. **27**, 1936).

p-Cumarsäure $HO[4]C_6H_4CH:CH.CO_2H$, F. 206°, entsteht: 1. aus p-Amidozimmtsäure, 2. aus p-Oxybenzaldehyd, 3. durch Kochen von Aloëauszug mit Schwefelsäure (B. **20**, 2528) und 4. durch Spaltung des Glycosids *Naringin* (s. d.). **Methyl-p-cumarsäure,** F. 171°, aus Anisaldehyd. **α-Benzoylamido-p-cumarsäure,** p-*Oxy-α-benzoylamidozimmtsäure* s. S. 368.

Die Phenolalkylaether der Cumarsäuren bilden bei der Einwirkung von Bromwasserstoff und dann von Sodalösung durch Abspaltung von CO_2 Aether ungesättigter Phenole, vgl. o- und p-Vinylanisol S. 393, ähnlich wie Styrol aus β-Bromhydrozimmtsäure entsteht (S. 389). **β,p-Methoxyphenylmethacrylsäure** $CH_3O[4]C_6H_4CH:C(CH_3)COOH$, F. 154°, aus Anisaldehyd und Propionsäure, zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Anethol (S. 394).

B. **Dioxyphenylolefincarbonsäuren.** Von den bekannten Dioxyzimmtsäuren sind die Kaffeesäure oder 3,4-Dioxyzimmtsäure, die der Protocatechusäure (S. 327) entspricht, und die Umbellsäure oder 2,4-Dioxyzimmtsäure die wichtigsten, da sie selbst, oder einfache Abkömmlinge von ihnen, sich in Pflanzen finden, oder als Spaltungsproducte von Pflanzenstoffen auftreten, und die 3-Methylkaffeesäure oder Ferulasäure in das Vanillin (S. 315) umgewandelt werden kann.

Kaffeesäure, β-,3,4-*Dioxyphenylacrylsäure,* 3,4-*Dioxyzimmtsäure* und ihre Methyl- und Methylenaethersäuren gehen durch Reduction in Hydrokaffeesäure und deren Aethersäuren (S. 330), durch Oxydation in Protocatechusäure und deren Aether über. Oxydirt man die Acetverbindungen der beiden Methylaetherkaffeesäuren mit Kaliumpermanganat, so entstehen zunächst die Acetverbindungen der beiden Methylaetherprotocatechualdehyde. Aus dem Protocatechualdehyd und seinen Aethern sind die Kaffeesäuren und ihre Aethersäuren mit Hilfe der Perkin'schen Reaction (S. 402) synthetisch dargestellt worden. Beim Schmelzen mit Kalihydrat geben Kaffeesäure und ihre Aethersäuren: Protocatechusäure und Essigsäure.

$C_6H_3\begin{cases}[1]CH:CH.CO_2H\\ [3]OH\\ [4]OH\end{cases}$	$C_6H_3\begin{cases}[1]CH:CH.CO_2H\\ [3]OCH_3\\ [4]OH\end{cases}$	$C_6H_3\begin{cases}[1]CH:CHCO_2H\\ [3]OH\\ [4]OCH_3\end{cases}$
Kaffeesäure, F. 213°.	Ferulasäure, F. 169°, giebt Vanillin.	Isoferulasäure, F. 228°, giebt Isovanillin.

Die Kaffeesäure entsteht beim Kochen von Kaffeegerbsäure (S. 334) mit Kalilauge, sie findet sich im Schierling, *Cicuta virosa* (B. **17**, 1922). Eisenchlorid bringt in ihrer Lösung eine grüne Färbung hervor, welche auf Zusatz von Soda dunkelrot wird.

Ferulasäure, m-*Methoxy*-p-*oxyzimmtsäure* findet sich in dem Harze *Asa foetida* und ist aus Vanillin, sowie aus m-Methoxy-p-nitrozimmtsäure, dem Einwirkungsproduct von Salpetersäure auf m-Methoxyzimmtsäureester (B. **18**, R. 682) erhalten worden. Acetverbindung, F. 196°.

Isoferulasäure, m-*Oxy*-p-*methoxyzimmtsäure*, *Hesperitinsäure* ist zuerst durch Spaltung des Glycosides Hesperidin (s. d.) erhalten worden. Beide Methylaether können auch durch teilweise Methylirung der Kaffeesäure erhalten werden, wobei hauptsächlich Isoferulasäure entsteht. Acetverbindung, F. 199°.

Dimethylkaffeesäure $(CH_3O)_2[3,4]C_6H_3CH{:}CH.CO_2H$, F. 181° (B. **14**, 959, C. 1903 I, 580; 1904 I, 724).

Piperonylacrylsäure $(CH_2O_2)[3,4]C_6H_3CH{:}CH.CO_2H$, F. 232° (B. **34**, 1469).

Diacetkaffeesäure $(CH_3CO_2)_2[3,4]C_6H_3CH{:}CH.CO_2H$, F. 190° (B. **11**, 686).

α-Homokaffeesäure, 3,4-*Dioxy-α-methylzimmtsäure*, F. 193°; ihre Monomethylaethersäure, die **Homoferulasre** $(CH_3O)(OH)[3,4]C_6H_3CH{:}C(CH_3)CO_2H$, F. 168°, giebt beim Glühen mit Kalk Isoeugenol (S. 396) (B. **15**, 2063).

α-Hydropiperinsäure $(CH_2O_2)[3,4]C_6H_3CH_2.CH{:}CH.CH_2CO_2H$, F. 78°, entsteht aus Piperinsäure (S. 416) mit Natriumamalgam. Sie wandelt sich beim Kochen mit Natronlauge (S. 408) in **β-Hydropiperinsäure** $(CH_2O_2)[3,4]C_6H_3.CH_2.CH_2.CH{:}CH.CO_2H$, F. 131°, um. Die β-Säure giebt mit Natriumamalgam die sog. Piperhydronsäure $(CH_2O_2)[3,4]C_6H_3[CH_2]_4CO_2H$, F. 98°.

Umbellsäure, 2,4-*Dioxyzimmtsäure* $(HO)_2[2,4]C_6H_3.CH{:}CH.CO_2H$ zersetzt sich gegen 240°, sie entsteht durch Kochen mit Kalilauge aus Umbelliferon; die **2,4-Dimethoxyzimmtsäure**, F. 184°, aus Dimethylresorcylaldehyd durch Perkin'sche Synthese (C. 1903 I, 580; 1904 I, 724).

Umbelliferon, 4-*Oxycumarin* $HO[4]C_6H_3\begin{cases}[1]CH{:}CH \\ [2]O \quad \dot{C}O\end{cases}$, F. 240°, seine Lösungen zeigen Fluorescenz (B. **31**, 513, 1189). Es findet sich in der Rinde des Seidelbastes, *Daphne mezereum*, und entsteht bei der Destillation verschiedener Umbelliferenharze, wie *Galbanum* und *Asa foetida*. Synthetisch entsteht es aus β-Resorcylaldehyd nach Bildungsweise 2 und aus Resorcin mit Aepfelsäure nach Bildungsweise 3 (S. 409). Es riecht ähnlich wie Cumarin, verhält sich ebenso gegen Kalilauge. Seine Alkylaether zeigen ähnliche Isomerieerscheinungen, wie sie im Anschluss an o-Cumarsäure und Cumarin (S. 410) erörtert wurden (B. **19**, 1778).

β-Methylumbelliferon, 4-*Oxy-β-methylcumarin*, *Resocyanin* $HO[4]C_6H_3\begin{cases}[1]C(CH_3){:}CH \\ [2]O \quad\text{—}\quad \dot{C}O\end{cases}$, F. 185°, entsteht aus Resorcin und Acetessigester oder Acetylcyanessigester mit Schwefelsäure, sowie auch aus dem p-Amidomethylcumarin (S. 412) (B. **26**, R. 314); giebt beim Schmelzen mit Kali Resacetophenon (S. 318); **Nitro-** und **Amidomethylumbelliferon** s. B. **34**, 660. **α,β-Dimethylumbelliferon**, F. 256° (B. **16**, 2127).

Die entsprechenden Körper wurden aus Orcin nach Bildungsweisen 3 und 4 (S. 409) erhalten (B. **17**, 1649, 2188).

2,5-Dioxyzimmtsäure, F. 207°, aus o-Cumarsäure durch Oxydation mit MnO_4K in alkalischer Lösung (C. 1907 II, 901).

3-**Oxycumarin**, F. 280—285°, und 5-**Oxycumarin**, F. 249°, entstehen durch Behandlung von Brenzcatechin und von Hydrochinon mit Aepfel-

säure und Schwefelsäure (B. **18**, R. 333). 5-**Oxy-β-methylcumarin**, F. 243°, aus Hydrochinon, Acetessigester und SO_4H_2 (B. **40**, 2731).

C. **Trioxyzimmtsäuren.** Innere Anhydride, δ-Lactone von Trioxyzimmtsäuren sind das **Daphnetin**, 3,4-*Dioxycumarin*, F. 255°, und das **Aesculetin**, 4,5-*Dioxycumarin*, die aromatischen Spaltungsproducte der isomeren Glycoside, Daphnin (s. d.) und Aesculin (s. d.), sie sind synthetisch aus Pyrogallolaldehyd bez. Oxyhydrochinonaldehyd (S. 316), Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gewonnen werden (B. **32**, 287). Die diesen Dioxycumarinen entsprechenden Trioxyzimmtsäuren: **Aesculetinsäure** und **Daphnetinsäure** sind nur in Form von Aethersäuren und Aetherestern bekannt. Die Triaethylaether geben bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat: Triaethoxybenzoësäuren, die durch Abspaltung von CO_2 in Triaethoxybenzole übergehen (B. **15**, 2082; **17**, 1086; **20**, 1119).

Methylaesculetin, 4-*Oxy-5-methoxycumarin*, F. 203°, ist identisch mit der Gelseminsäure aus *Gelsemium sempervirens*, sowie mit der Chrysatropasäure aus *Atropa Belladonna* (C. 1898 II, 635; B. **31**, 1189).

β-Methylaesculetin, 4,5-*Dioxy-β-methylcumarin*, F. 270°, aus Oxyhydrochinontriacetat mit Acetessigester und SO_4H_2 (B. **34**, 423).

Sinapinsäure, *Oxydimethoxyzimmtsäure* $(CH_3O)_2[3,5](OH)[4]C_6H_2CH{:}CH\,COOH$, F. 192°, ist aus dem weissen Senfsamen, sowie synthetisch aus Syringaaldehyd (S. 317) nach der Perkin'schen Reaction erhalten worden (B. **36**, 1031). **Methylsinapinsäure**, 3,4,5-*Trimethoxyzimmtsäure*, F. 124°, aus Trimethylgallusaldehyd (B. **41**, 2531).

4,6-**Dioxycumarin**, F. 273°, aus Phloroglucinaldehyd nach der Perkin-schen Reaction. Liefert beim Methyliren das

Citropten, *Limettin*, 4,6-*Dimethoxycumarin*, F. 147°, das sich aus den aetherischen Oelen einiger Citrusarten abscheidet (C. 1904 II, 105).

D. **Tetraoxyzimmtsäuren.** Im **Fraxetin**, F. 227°, dem aromatischen Spaltungsproduct des Glycosides Fraxin (s. d.) liegt der Monomethylaether eines Trioxycumarins vor. Auch synthetisch dargestellte Isomere des Fraxetins sind bekannt (B. **27**, R. 130; **29**, R. 293).

9. Phenylacetylencarbonsäuren: Phenylpropiolsäure $C_6H_5.C{:}C.CO_2H$, F. 136°, entsteht aus α- und β-Bromzimmtsäure beim Kochen mit alkoholischem Kali, aus Phenylacetylennatrium (S. 392) mit CO_2 (1870 Glaser, A. **154**, 140), aus ω-Bromstyrol (S. 390) mit CO_2 und Natrium. Man gewinnt sie aus dem Dibromid der Zimmtsäure oder ihres Aethylesters (S. 403) durch Kochen mit alkoholischem Kali (B. **34**, 3647; **36**, 902). Mit Wasser auf 120° erhitzt, zerfällt sie in Phenylacetylen und CO_2. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid oder durch Einwirkung von $POCl_3$ geht die Phenylpropiolsäure in das Anhydrid der 1-Phenylnaphtalin-2,3-dicarbonsäure über (B. **40**, 3372; C. 1908 II, 1357). In analoger Weise polymerisirt sich der Phenylpropiolsäureester beim Erhitzen auf 200° zum Phenylnaphtalindicarbonsäureester (B. **40**, 3839) (vgl. die Bildung von Trimesinsäure aus Propiolsäure S. 353).

Durch Addition von Wasserstoff aus Natriumamalgam geht sie in Hydrozimmtsäure (S. 270), mit Zinkstaub und Eisessig, oder Natrium und Alkohol in Zimmtsäure (B. **22**, 1181), mit Wasserstoff bei Gegenwart von colloïdalem Palladium in Allozimmtsäure (B. **42**, 3930) über, durch Addition von Chlor- und Bromwasserstoff giebt sie β-Halogen- und Allo-β-halogenzimmtsäure (S. 405). Sie verbindet sich mit Halogenen zu Phenyldihalogenacrylsäuren (S. 405), mit Hydrazinhydrat und Phenylhydrazin zu 3-*Phenyl-*

pyrazolon (s. d.) und 1,3-*Diphenylpyrazolon* (B. **27**, 783); in ähnlicher Weise verbindet sich die Phenylpropiolsäure auch mit anderen Aminbasen (C. 1900 I, 547; 1908 I, 233), sowie mit der Natriumverbindung von β-Diketonen, Acetessigester und Malonsäureester. Bei letzterer Reaction wird eine Tricarbonsäure gewonnen, die durch CO_2-Abspaltung Phenylglutaconsäure (S. 423) liefert (B. **27**, R. 163; C. 1899 II, 608). Beim Erwärmen mit Natriumalkoholaten entstehen unter Anlagerung von 1 oder 2 Mol. Alkohol β-Alkoxyzimmtsäureester (S. 418), oder Dialkylacetale des Benzoylessigesters (C. 1904 I, 659; 1906 I, 1551). Phenylpropiolsäurenitril vereinigt sich mit einem Mol. eines prim. oder sec. Amins zu β-Alkylamidozimmtsäurenitrilen z. B. $C_6H_5C(NHCH_3)$:CH.CN, die mit Säuren unter Rückbildung des Amins in Benzoylacetonitril übergehen (C. 1906 II, 1842).

Phenylpropiolsäureaethylester C_6H_5C:C.$CO_2C_2H_5$, $Kp._{22}$ 153°, entsteht auch aus Phenylacetylennatrium mit Chlorkohlensäureester, geht leicht unter Wasseraufnahme in Benzoylessigester (S. 378) über (A. **308**, 280). Phenylpropiolsäurenitril C_6H_5C:CCN, F. 39°, entsteht aus dem Amid mit P_2O_5, aus Phenylacetylennatrium mit Cyangas, sowie aus Phenylpropargylaldoxim mit Essigsäureanhydrid (B. **36**, 3671). Chlorid, $Kp._{25}$ 131°. Amid, F. 102° (B. **25**, 3537; **29**, R. 795; C. 1906 I, 651).

o-**Nitrophenylpropiolsäure** zersetzt sich bei 156°, sie entsteht aus dem Dibromid des o-Nitrozimmtsäureesters durch Kochen mit alkoholischem Kali (Baeyer, A. **212**, 140); ihr Silbersalz explodirt beim Erhitzen. Beim Kochen mit Wasser zerfällt sie in CO_2 und o-Nitrophenylacetylen, durch Kochen mit Alkalien entsteht *Isatin*. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die o-Nitrophenylpropiolsäure unter Umwandlung in die isomere Isatogensäure, die sogleich in CO_2 und Isatin zerfällt. Beim Erwärmen mit alkalischen Reductionsmitteln, wie Traubenzucker und Kalilauge oder xanthogensaurem Kali, auch durch Schwefelwasserstoff und Eisenvitriol, geht sie glatt in Indigoblau (s. d.) über (1880 Baeyer, B. **13**, 2259).

o-**Nitrophenylpropiolsäureaethylester**, F. 60°, entsteht aus der Säure mit Alkohol und Salzsäure und verwandelt sich beim Lösen in Schwefelsäure in den isomeren *Isatogensäureester*, mit Schwefelammonium in *Indoxylsäureester* (B. **14**, 1741):

$$C_6H_4\begin{cases}[1]CO.C.CO_2C_2H_5\\ [2]N\angle\dot{O}\end{cases} \leftarrow C_6H_4\begin{cases}[1]C\vdots C.CO_2C_2H_5\\ [2]NO_2\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}[1]C(OH)\\ [2]N\text{===}\end{cases}\!\!>C.CO_2C_2H_5$$

Isatogensäureester o-Nitrophenylpropiolsreester Indoxylsäureester.

p-**Nitrophenylpropiolsäure**, F. 198° u. Z., entsteht aus dem Dibromid des p-Nitrozimmtsäureesters. Durch Kochen mit Wasser zerfällt sie in CO_2 und p-Nitrophenylacetylen (S. 392). Beim Erwärmen mit Schwefelsäure auf 100° bildet sie p-Nitroacetophenon (S. 262). Ihr Aethylester, F. 126°, geht durch Erwärmen mit Schwefelsäure auf 35° in p-Nitrobenzoylessigsäure (S. 379) über.

o-**Amidophenylpropiolsäure**, F. 129° unter Zersetzung in CO_2 und o-Amidophenylacetylen (S. 392), entsteht durch Reduction der Orthonitrophenylpropiolsäure mit Eisenvitriol und Ammoniak (B. **16**, 679). Sie scheidet sich als gelbes Krystallpulver ab. Durch Kochen mit Wasser bildet sie o-Amidoacetophenon (S. 263). Durch Kochen mit Salzsäure entsteht γ-Chlorcarbostyril, durch Erhitzen mit Schwefelsäure γ-Oxycarbostyril (B. **15**, 2147).

$$C_6H_4\begin{cases}CCl:CH\\ N\text{===}\end{cases}\!\!>C.OH \xleftarrow[+H_2O]{+HCl} C_6H_4\begin{cases}[1]C\equiv C.CO_2H\\ [2]NH_2\end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}C(OH):CH\\ N\text{===}\end{cases}\!\!>COH.$$

Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf ihr HCl-Salz entsteht ihr Diazochlorid, das bei 70° Cinnolincarbonsäure (s. d.) bildet.

m-Methylphenylpropiolsäure $CH_3[3]C_6H_4.C{:}C.CO_2H$, F. 109° (B. **20**, 1215).

10. Phenyldiolefincarbonsäuren wurden aus Zimmtaldehyd mit Hilfe der Perkin'schen Reaction (S. 402) erhalten. **Cinnamylidenessigsäure**, *Cinnamenylacrylsäure* $C_6H_5CH{:}CH.CH{:}CHCOOH$, F. 165°, aus Zimmtaldehyd, Pyridin und Malonsäure in der Hitze durch Zersetzung der zunächst entstehenden Cinnamylidenmalonsäure neben der stereomeren Allocinnamylidenessigsäure, F. 138°; spaltet beim Ueberhitzen CO_2 ab und geht in Phenylbutadiën (S. 392) über (B. **35**, 2696). Nitril, Kp. 285°, aus Cinnamylidencyanessigsäure (S. 421). o- und p-Nitrosäure, F. 217° und 271°, wurden aus o- und p-Nitrocinnamylidenaceton mit ClONa erhalten (A. **253**, 356). o-Amidosäure, F. 176° u. Z. (B. **18**, 2332). **Cinnamenylcroton- und Cinnamenylangelicasäure**, F. 157° und 126° (C. 1906 I, 349).

Piperinsäure, 3,4-*Methylendioxy-cinnamenylacrylsäure* $(CH_2O_2)[3,4]C_6H_3.CH{:}CH.CH{:}CH.CO_2H$, F. 217°, entsteht neben Piperidin (s. d.) aus Piperin (s. d.) beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung. Synthetisch wurde sie aus Piperonylacroleïn (S. 400) mit Hilfe der Perkin'schen Reaction dargestellt und aus Piperonylenmalonsäure (S. 422) (B. **28**, 1190). Durch Reduction mit Natriumamalgam geht die Piperinsäure in α- und β-Hydropiperinsäure (S. 413), durch Addition von Brom in ein Tetrabromid über. Kaliumpermanganat oxydirt sie in verdünnter Lösung bei 0° zu Piperonal und Traubensäure (B. **23**, 2372). Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt die Piperinsäure in Essigsäure, Oxalsäure und Protocatechusäure. Ihr Chlorid liefert mit Piperidin das Piperin (s. d.).

Geschichte. Die Constitution der Piperinsäure wurde 1874 von Fittig und Mielck erkannt, ihre Synthese 1894 von Ladenburg und Scholtz ausgeführt (B. **27**, 2958).

α-Methyl-, α-Aethylpiperinsäure, F. 208° und 179°, wurden wie die Piperinsäure synthetisch dargestellt (B. **28**, 1187).

β-Cinnamylidenpropionsäure $C_6H_5CH{:}CH.CH{:}CH.CH_2COOH$, F. 112°, entsteht in geringer Ausbeute bei der Condensation von Zimmtaldehyd und bernsteinsaurem Natron mittelst Essigsäureanhydrid (A. **331**, 162).

IV. Verbindungen, die man als Oxydationsproducte einkerniger aromatischer Polyalkohole mit ungesättigten Seitenketten auffassen kann.

Weit dürftiger und noch ungleichmässiger als die mehrwertigen aromatischen Paraffinalkohole und ihre Oxydationsproducte ist das Gebiet der aromatischen Polyalkohole mit ungesättigten Seitenketten und ihrer Oxydationsproducte bebaut. Vor allem fehlen zur Zeit noch völlig die Alkohole und Aldehyde, von denen man die hierher gehörigen Carbonsäuren und ihre Abkömmlinge theoretisch ableiten kann. Eine streng folgerichtige Gliederung des Stoffes wurde daher nicht eingehalten, wenn auch im Grossen und Ganzen die Anordnung dieselbe ist, wie bei den Oxydationsproducten der aromatischen Polyparaffinalkohole (S. 334—354, 354—388).

1. Phenylenoxyolefincarbonsäuren. Mit dem Cumarin isomer sind die inneren Anhydride oder Lactone der in freiem Zustand nicht bekannten beiden denkbaren o-Vinylalkoholbenzoësäuren: das Methylenphtalid und das Isocumarin.

Methylenphtalid $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]C{:}CH_2\\ [2]COO\end{matrix}\right.$, F. 59°, entsteht durch Destillation der Phtalylessigsäure (S. 423), giebt ein Dibromid, F. 98°.

Dichlormethylenphtalid $C_6H_4\begin{cases}[1]C\diagdown CCl_2\\ [2]CO\dot{O}\end{cases}$, F. 128°, entsteht neben **Tetrachlormethylphtalid,** F. 93°, beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus Eisessig und Phtalylchloressigsäure (A. **255**, 383; **268**, 294). **Brommethylenphtalid,** F. 133°, aus Acetophenon-o-carbonsäure mit Brom. **Dibrommethylenphtalid,** F. 140°, aus ω-Dibromacetophenon-o-carbonsäure beim Erwärmen mit conc. SO_4H_2 (B. **40**, 83). Abkömmlinge des **Methylenphtalimidins** $C_6H_4\begin{cases}[1]C\diagdown CH_2\\ [2]CO.NR\end{cases}$ werden durch Einwirkung von Aminen und Aminosäuren auf o-Acetophenoncarbonsäure erhalten (B. **29**, 2518). **Nitromethylenphtalid** $C_6H_4\begin{cases}C\diagdown CHNO_2\\ CO.O\end{cases}$, F. 207° u. Z., aus Phtalsäureanhydrid und Nitromethan, wird durch Alkali zu Nitrophenacyl-o-carbonsäure $NO_2CH_2COC_6H_4COOH$ F. 121°, gespalten (B. **36**, 570).

Aethylidenphtalid $C_6H_4\begin{cases}[1]C\diagdown CH.CH_3\\ [2]CO\dot{O}\end{cases}$, gelbrote Krystalle, F. 64° (B. **19**, 838; **32**, 958; **38**, 206). **Propyliden-** und **Isobutylidenphtalid,** $Kp._{12}$ 170°, und F. 97°, werden durch Condensation von Phtalsäureanhydrid mit den Natriumsalzen und Anhydriden der Propion-, Butter- und Isovaleriansäure unter H_2O- und CO_2-Abspaltung erhalten (B **29**, 1436). Diese Alkylidenphtalide werden durch Natriumaethylat in die isomeren Diketohydrindene (s. d.) umgelagert; durch Alkalilauge werden sie zu o-Ketoncarbonsäuren (S. 342) aufgespalten: aus Aethylidenphtalid entsteht Propiophenon-o-carbonsäure.

Isocumarin $C_6H_4\begin{cases}[1]CH{=}CH\\ [2]CO{-}\dot{O}\end{cases}$, F. 47°, Kp. 285°, entsteht durch Destillation von isocumarincarbonsaurem Silber. Es ist leicht flüchtig mit Wasserdampf. Beim Erwärmen mit Soda geht es über in

Anhydro-o-oxyvinylbenzoësäure $O(CH{:}CH[2]C_6H_4CO_2H)_2$, F. 183°, die beim Erhitzen mit Salzsäure auf 160° das Anhydrid $O(CH{:}CH[2]C_6H_4CO)_2O$, F. 234°, giebt. Imid $O(CH{:}CH[2]C_6H_4CO)_2NH$, F. 285°, aus dem Anhydrid mit alkohol. Ammoniak bei 170° (B. **27**, 207).

Isocarbostyril $C_6H_4\begin{cases}[1]CH{=}CH\\ [2]CO{-}\dot{N}H\end{cases}$, F. 208°, isomer mit Carbostyril (S. 407), das dem Isocumarin entsprechende Lactam, entsteht aus Isocumarin durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 130° und durch Erhitzen von Isocarbostyrilcarbonsäure (S. 423) oder ihrem Silbersalz. Mit Zinkstaub destillirt geht es in Isochinolin (s. d.) über (B. **27**, 208).

3-**Methylisocumarin** $C_6H_4\begin{cases}[1]CH{-}C.CH_3\\ [2]CO{-}\dot{O}\end{cases}$, F. 118°, entsteht durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180° aus dem ψ-**Diacetylcyanbenzylcyanid** $C_6H_4\begin{cases}[1]C(CN){:}C(OCOCH_3)CH_3\\ [2]CN\end{cases}$, F. 135°, dem Product der Einwirkung von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf o-Cyanbenzylcyanid (B. **27**, 831). Auf ähnliche Weise sind vom o-Cyanbenzylcyanid ausgehend eine Reihe weiterer Homologe des Isocumarins dargestellt worden, welche alle durch ihre leichte Ueberführbarkeit in Isocarbostyrile gekennzeichnet sind (vgl. B. **29**, 2543 u. a. O.): aus dem 3-Methylisocumarin entsteht mit Ammoniak das entsprechende 3-**Methylisocarbostyril,** F. 211° (B. **25**, 3563). Durch Kochen mit Kalilauge wird das Methylisocumarin in Methylbenzylketon-o-carbonsäure (S. 343) übergeführt.

Ein Abkömmling des Oxyvinylcumarins scheint das

Bergapten $\begin{matrix}CH{=}CH\\ \llcorner\!\!{-}{-}O\end{matrix}\Big\}C_6H(OCH_3)\begin{cases}CH{=}CH\\ O{-}{-}\dot{C}O\end{cases}$ (?), F. 188°, zu sein, es scheidet

sich beim Stehen von rohem Bergamottöl aus, das durch Auspressen der frischen Fruchtschalen von *Citrus Bergamia Risso* bereitet wird (B. **26**, R. 234).

2. Phenylenaldehydocarbonsäuren. **p-Aldehydozimmtsäure** $CHO[4]C_6H_4CH:CH.CO_2H$, F. 247°, aus Terephtalaldehyd nach der Perkinschen Reaction (S. 402) (A. **231**, 375; B. **34**, 2784).

3. Phenylendicarbonsäuren. **o-Zimmtcarbonsäure** $CO_2H[2]C_6H_4 CH:CH.CO_2H$, schmilzt bei 174°, wobei sie sich in Phtalidessigsäure (S. 386) verwandelt, aus der sie beim Erwärmen mit Alkalien entsteht (vgl. B. **34**, 2832). Sie wird auch durch gelinde Oxydation von β-Naphtol mit Kaliumpermanganat erhalten und geht durch weitere Oxydation in o-Carbophenylglyoxylsäure (S. 387) über (B. **21**. R. 654).

o-Cyanzimmtsäure $CN[2]C_6H_4CH:CH.CO_2H$, F. 252°, entsteht aus α-Cyanbenzalchlorid mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid und aus o-Amidozimmtsäure (B. **24**, 2574; **27**, R. 262); eigentümlich ist ihre Bildung aus dem Na-Salz des β-Nitrosonaphtols $C_6H_4\begin{cases}C(NO):C(OH)\\CH{=\!=}\dot{C}H\end{cases}$ durch Erhitzen auf 250° (C. 1901 I, 69).

p-**Zimmtcarbonsäure**, nicht schmelzbar, sublimirt. Sie entsteht aus Terephtalaldehydsäureester mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (A. **231**, 369).

o-**Phenylendiacrylsäure** $C_6H_4[1,2](CH:CH.CO_2H)_2$, schmilzt über 300°. Sie entsteht aus o-Xylylendichlordimalonsäureester mit alkoholischem Kali oder aus o-Phtalaldehyd nach der Perkin'schen Reaction (B. **19**, 435; A. **347**, 117). **p-Phenylendiacrylsäure**, aus p-Aldehydozimmtsäureester oder Terephtalaldehyd mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (A. **231**, 377; B. **34**, 2784) und aus p-Xylylendibromdimalonsäureester.

4. Phenylolefinketole. **Oxymethylenacetophenon** $C_6H_5.CO.CH:CHOH$ bildet aus seiner Natriumverbindung abgeschieden ein wenig beständiges Oel. Seine Natriumverbindung erhält man durch Einwirkung von Natriumaethylat auf Ameisenester und Acetophenon. Früher wurde das Oxymethylenacetophenon als Benzoylacetaldehyd (S. 361) aufgefasst. Constitution der Oxymethylenverbindungen s. Bd. I. Mit Phenylisocyanat liefert es ein O-Carbanilidoderivat, F. 125°, das sich durch Einwirkung von Kaliumcarbonat leicht in das isomere C-Carbanilid, F. 94°, umlagert (B. **37**, 4631). Mit Phenylhydrazin geht es in Diphenylpyrazol (s. d.) über, mit Hydroxylamin giebt es Benzoylacetaldoxim (s. S. 361).

Vgl. auch Benzylidenphenoxyaceton S. 401.

5. 6. Phenyl-oxyolefin- und -diolefincarbonsäuren: **Oxymethylenphenylessigester** $C_6H_5C(CO_2C_2H_5):CHOH$ s. Formylphenylessigester S. 373.

β-Methoxyzimmtsäureester $C_6H_5C(OCH_3):CHCO_2C_2H_5$, $Kp._{14}$ 155°, und **β-Aethoxyzimmtsäureester**, $Kp._{16}$ 168°, entstehen aus Phenylpropiolsäureester (S. 415) mit Natriumalkoholat, sowie aus Benzoylessigester mit Orthoameisensäureaether. Die entsprechenden Säuren schmelzen bei 180° bez. 162° unter CO_2-Entwicklung und Bildung von β-Phenylvinylmethyl- und -aethylaether (S. 398) (B. **29**, 1005; C. 1904 I, 659, 719). **β-Phenoxyzimmtsäureester** $C_6H_5C(OC_6H_5):CHCOOC_2H_5$, F. 76°, $Kp._{10}$ 265°, erhält man durch Addition von Natriumphenolat an Phenylpropiolsäureester (S. 415); die Säure, F. 143°, giebt beim Erhitzen CO_2 und β-Phenoxystyrol $C_6H_5C(OC_6H_5):CH_2$ (C. 1900 II, 247; 1901 II, 410, 1052; 1906 **I**, 1551). Die **α-Phenoxyzimmtsäure** $C_6H_5CH:C(OC_6H_5)COOH$, F. 181°, wird aus Benzaldehyd, phenoxyessigsaurem Natron und Essigsäureanhydrid durch Synthese, sowie aus Benzylidenphenoxyaceton (S. 401) mit Alkalihypochlorit durch Abbau er-

halten (B. **35**, 3555). Beim Erhitzen zerfällt sie z. T. in CO_2 und ω-Phenoxystyrol, z. T. in CO und Phenylessigsäurephenylester (B. **38**, 2058).

γ-Phenyl-α-oxycrotonsäure, *Styryl-α-oxyessigsäure* $C_6H_5CH:CH.CH(OH)COOH$, F. 137°, wird durch Verseifen ihres Nitrils, des *Zimmtaldehydcyanhydrins*, F. 74°, mit conc. Salzsäure in der Kälte, oder durch Reduction der Cinnamylameisensäure (s. u.) mit Natriumamalgam gewonnen. Beim Kochen mit Salzsäure wird die Säure glatt in Benzoylpropionsäure (S. 370) umgelagert (B. **37**, 3124), wogegen beim Kochen mit Natronlauge Benzylbrenztraubensäure (S. 377) entsteht. Die Benzoylpropionsäure giebt beim Erhitzen für sich oder mit Essigsäureanhydrid **γ-Phenyl-Δ^β-crotolacton** $C_6H_5\dot{C}:CH.CH_2.CO\dot{O}$, F. 91°, aus welchem die Benzoylpropionsäure leicht regenerirt wird. Als Abkömmling der Phenyl-α-oxycrotonsäure ist auch das **Trichlormethylstyrylcarbinol** $CCl_3CH(OH)CH:CHC_6H_5$, F. 67°, aufzufassen, welches aus Zimmtaldehyd und Chloroform erhalten wird, und beim Erhitzen mit Wasser oder Alkalien ebenfalls Benzoylpropionsäure liefert (A. **299**, 1; C. 1900 II, 328).

β-Benzylangelicalacton $C_6H_5.CH_2C\begin{matrix}CH_2 & CO\\ C(CH_3) & O\end{matrix}$, aus Benzyllaevulinsäure (S. 380) durch Destillation.

β-Oxycumarin $C_6H_4\begin{cases}[1]C(OH):CH\\ [2]O\text{———}CO\end{cases}$, F. 206°, entsteht aus seinem Carbonsäureester (S. 423) durch Verseifen und CO_2-Abspaltung. In seinen Eigenschaften: Löslichkeit in Alkalicarbonat, Bildung einer Oximidoverbindung mit Natriumnitrit, Condensationsfähigkeit mit Aldehyden u. s. w. gleicht es der aliphatischen *Tetronsäure* und ist daher auch als **Benzotetronsäure** bezeichnet worden. Beim Erhitzen mit conc. Alkalien entsteht o-Oxyacetophenon (A. **379**, 333). **β-Aethoxycumarin**, F. 174°, aus dem Silbersalz mit JC_2H_5. Mit PCl_5 bez. PBr_5 liefert das β-Oxycumarin **β-Chlor-** und **β-Bromcumarin**, F. 92° und 91°, die durch Zinkstaub und Alkohol zu Cumarin reducirt werden. **Methylenbisbenzotetronsäure** $\left(C_6H_4\begin{cases}C(OH):C\\ O\text{——}CO\end{cases}\right)_2CH_2$, F. ca. 206°, und **Aethylidenbisbenzotetronsäure**, F. 165°, aus Benzotetronsäure mit Formaldehyd bez. Acetaldehyd (A. **367**, 169). Homologe und substituirte β-Oxycumarine sind von den entsprechenden substituirten Salicylsäurechloriden (S. 322) ausgehend dargestellt worden (A. **367**, 210; **368**, 23).

δ-Oxycinnamylidenessigsäure, ihr Lacton ist das in der *Cotorinde* sich findende **Phenylcumalin** $\begin{matrix}C_6H_5C:CH.CH:CH.CO\\ \dot{O}\text{—————}\end{matrix}$, F. 68° (B. **29**, 2050, R. 1110).

Von einer Phenyloxytriolefincarbonsäure leitet sich das **Cinnamylidendimethylcrotolacton** $C_6H_5CH:CH.CH:\dot{C}.C(CH_3):\dot{C}(CH_3)$ (O, CO), F. 153°, ab, welches durch Condensation von Phenylisocrotonsäure (S. 408) und Pyrocinchonsäureanhydrid erhalten wird (A. **306**, 242).

7. Phenyldioxyolefincarbonsäuren. **Oxymethylenphtalid** $C_6H_4\begin{cases}[1]C{=}CHOH\\ [2]CO.O\end{cases}$, F. 148°, aus ω-Bromacetophenon-o-carbonsäure beim Kochen mit Wasser; mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin reagirt es in der desmotropen Form als Formylphtalid, unter Bildung eines Oxims, F. 152°, und eines Phenylhydrazons, F. 180° u. Z. (B. **40**, 74).

8., 9. Phenylolefin- und -diolefin-α-ketoncarbonsäuren entstehen durch Condensation von aromatischen Aldehyden mit Brenztraubensäure. **Cinnamylameisensäure** $C_6H_5.CH:CH.CO.CO_2H$, hellgelbe gummiartige Masse aus Benzaldehyd, Brenztraubensäure und HCl, mit Natronlauge er-

hält man die Säure in glänzenden Blättchen $+H_2O$, F. 57° (wasserfrei); sie giebt durch Reduction mit Na-amalgam γ-Phenyl-α-oxycrotonsäure (s. o.) (B. **36**, 2527). Die syrupöse Säure entsteht auch aus ihrem Nitril, dem **Cinnamylcyanid** $C_6H_5.CH:CH.CO.CN$, F. 114° (B. **14**, 2472).

o-**Nitrocinnamylameisensäure** $NO_2[2]C_6H_4.CH:CH.CO.CO_2H$, F. 135°, aus o-Nitrobenzaldehyd mit Brenztraubensäure. Sie wird durch Alkalien schon in der Kälte unter Abspaltung von Oxalsäure in *Indigo* (s. d.) verwandelt.

3,4-**Methylendioxycinnamylameisensäure** $(CH_2O_2)[3,4]C_6H_3CH:CH.CO.CO_2H$, F. 149°, und **Piperonylenbrenztraubensäure** $(CH_2O_2)[3,4]C_6H_3.CH:CH.CH:CH.CO.CO_2H$, F. 166°, aus Piperonal und Piperonylacroleïn (S. 400).

Cinnamylidenbrenztraubensäure $C_6H_5CH:CH.CH:CH.COCOOH$, F. 107°, aus Zimmtaldehyd und Brenztraubensäure, wird durch Natriumamalgam zur entsprechenden α-Oxysäure reducirt, die durch Kochen mit Salzsäure in δ-Benzallaevulinsäure (s. u.) umgelagert wird (B. **37**, 1318).

10. Phenylolefin-β-ketoncarbonsäuren entstehen durch Condensation von Acetessigester und aromatischen Aldehyden mittelst Salzsäuregas oder besser primären oder secundären Aminen in der Kälte (B. **29**, 172). α-**Benzalacetessigester** $C_6H_5.CH:C\langle{}^{CO_2C_2H_5}_{COCH_3}$, F. 59°, Kp.$_{17}$ 181° (A. **281**, 63). m-Nitroester, F. 112° (B. **26**, R. 448). γ-**Benzaldiaethylacetessigester** $C_6H_5.CH:CH.COC(C_2H_5)_2.CO_2C_2H_5$, F. 101°. **Acetylcumarin** $C_6H_4\begin{cases}[1]CH:C.COCH_3\\ [2]O\ \text{-}CO\end{cases}$; F. 124°, aus Acetessigester, Salicylaldehyd und Essigsäureanhydrid, hat schwachsaure Eigenschaften, vgl. Cumarin und Nitrocumarin (S. 411) (B. **35**, 1153; **37**, 4497). Vgl. auch Acetyloxycumarin (S. 423). **Allylbenzoylessigester** $C_6H_5.CO.CH(CH_2.CH:CH_2)CO_2C_2H_5$, F. 122° (B. **16**, 2132).

γ-**Phenyl-α-acetylcrotonlacton** $C_6H_5\overline{C:CH.CH(COCH_3)COO}$, F. 113°, aus Acetophenonacetessigester (S. 381) beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (B. **39**, 1809).

11. Phenylolefin- und diolefin-γ-ketoncarbonsäuren entstehen durch Condensation 1. von Aldehyden und γ-Ketoncarbonsäuren mittelst Säuren oder Alkalien, 2. von Olefindicarbonsäureanhydriden, wie Maleïnsäure, Citraconsäureanhydrid und Benzolen mit Aluminiumchlorid.

β-**Benzoylacrylsäure** $C_6H_5.CO.CH:CH.CO_2H$, F. 96° (wasserfrei), entsteht aus Maleïnsäureanhydrid (s. o.), aus Phenyl-γ-keto-α-oxybuttersäure (S. 380) mit SO_4H_2, aus Brombenzoylpropionsäure mit Kaliumacetat, sowie aus Phenylisocrotonsäure (S. 408) mit Na-hypojodit (C. 1908 I, 1175; 1909 I, 530). **Trichloraethylidenacetophenon** $C_6H_5.CO.CH:CH.CCl_3$, F. 102°, entsteht aus Chloralacetophenon (S. 380) mit SO_4H_2. β-**Benzoylcrotonsäure** $C_6H_5.CO.C(CH_3):CH.CO_2H$, F. 113°, aus Citraconsäureanhydrid (B. **15**, 891).

β-**Benzallaevulinsäure** $C_6H_5.CH:C\langle{}^{CH_2.CO_2H}_{CO.CH_3}$, F. 125°, entsteht durch Condensation von Benzaldehyd mit Laevulinsäure in saurer Lösung. Sie geht bei der Destillation in 3-Acetyl-1-naphtol, bei der Oxydation in Phenylitaconsäure, bei der Reduction in β-Benzyllaevulinsäure (S. 380) über. Mit Hydroxylamin giebt sie: **Benzallaevoxim** $C_6H_5CH:C\langle{}^{CH_2.CO.O}_{C(CH_3):N}$, F. 94°.

δ-**Benzallaevulinsäure** $C_6H_5.CH:CH.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$, F. 120°, entsteht aus Benzaldehyd und Laevulinsäure in alkalischer Lösung. Sie giebt bei der Destillation **Benzalangelicalacton**, F. 90° (B. **24**, 3202).

δ-**Cinnamallaevulinsäure** $C_6H_5CH:CH.CH:CH.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$, F. 161°, schwefelgelbe Krystalle, aus Zimmtaldehyd, Laevulinsäure und Pyridin (B. **38**, 1113).

12., 13. Phenylolefin- und -diolefindicarbonsäuren. **Benzalmalonsäure** $C_6H_5CH:C(CO_2H)_2$ schmilzt unter Bildung von Zimmtsäure und Allozimmtsäure (S. 404). Sie entsteht aus Benzaldehyd, Malonsäure und Eisessig. Durch Erwärmen eines Gemisches von Benzylidenanilin und ähnlichen Körpern mit Malonsäure erhält man sogleich Zimmtsäure (B. **31**, 2596). Ihr Aethylester, $Kp._{13}$ 198°, entsteht aus Benzaldehyd, Malonsäureester und Salzsäure oder Aminbasen (B. **31**, 2591); er addirt weit leichter als die freie Säure: der Methylester geht mit Anilin sowie Phenylhydrazin in β-Anilido- und β-Phenylhydrazidobenzylmalonsäuremethylester, F. 117° und 94°, über (B. **29**, 813). Mit substituirten Benzaldehyden wurden substituirte Benzalmalonsäuren erhalten, z. B. o-**Nitrobenzalmalonsäure**, welche durch Reduction mit Eisenvitriol und Ammoniak in β-Carbostyrilcarbonsäure übergeht (B. **21**, R. **253**; **31**, 2596). α-**Cyanzimmtsäure**, *Benzalcyanessigsäure* $C_6H_5CH:C\langle{}^{CO_2H}_{CN}$, F. 180°, entsteht aus Benzaldehyd mit Cyanessigsäure in der Wärme, oder beim Aufkochen mit Cyanacetylchlorid. Geht beim Erhitzen in Zimmtsäurenitril über (S. 404). Methyl- und Aethylester, F. 70° und 50°. Eine grössere Anzahl Halbnitrile von ungesättigten aromatischen Malonsäuren verwandter Constitution sind durch Combination der leichter zugänglichen aromatischen Aldehyde mit Cyanessigsäure erhalten worden (B. **27**, R. 262). Nitrilsäureamid, Dinitril und Diamid der Benzalmalonsäure, F. 123°, 87°, 190°, sind ebenfalls synthetisch durch Condensation von Benzaldehyd mit Cyanacetamid, Malonitril, Malonamid dargestellt worden (B. **28**, 2251; **35**, 1320). Benzalbarbitursäure $C_6H_5.CH:C\langle{}^{CO.NH}_{CO.NH}\rangle CO$ entsteht sehr leicht aus Benzaldehyd und Malonylharnstoff (B. **34**, 1340).

Carbostyril-α-carbonsäure $C_6H_4\begin{cases}[1]CH:C.CO_2H\\ [2]NH.\dot{C}O\end{cases}$ entsteht aus o-Amidobenzaldehyd beim Erhitzen mit Malonsäure auf 120° und aus o-Nitrobenzalmalonsäure (s. o.) (B. **21**, R. 353). Das Silbersalz giebt beim Erhitzen Carbostyril.

Cumarin-α-carbonsäure $C_6H_4\begin{cases}[1]CH:C.CO_2H\\ [2]O-\dot{C}O\end{cases}$, F. 187°, zerfällt bei 290° in CO_2 und Cumarin (S. 411). Sie entsteht aus Salicylaldehyd, Malonsäure und Eisessig oder Aminbasen (B. **31**, 2593, 2597), sowie aus α-**Cyancumarin** $C_6H_4\begin{cases}[1]CH:C.CN\\ [2]O-\dot{C}O\end{cases}$, F. 182°, das man aus dem Condensationsproduct von Salicylaldehyd und Cyanessigester, gewinnt (B. **27**, R. 576). α-Cumarincarbonsäureamid, F. 269°. Anilid, F. 250° (C. 1906 II, 724). Vgl. auch β-**Oxycumarin-α-carbonsäureester** (S. 423).

Cinnamylidenmalonsäure, *Phenylbutadiëndicarbonsäure* $C_6H_5.CH:CH.CH:C(CO_2H)_2$, F. 208°, ist gelb-gefärbt, geht aber beim Belichten in eine farblose, dimere Modification über, die durch Oxydation α-Truxillsäure (S. 405) liefert, daher wie letztere vielleicht den Tetramethylenring enthält; durch conc. Schwefelsäure wird die gelbe, monomoleculare Form wiederhergestellt (B. **35**, 2411; C. 1902 II, 1047). Beim Erhitzen spaltet die Cinnamylidenmalonsäure CO_2 ab und giebt ein Gemisch von bindungsisomeren Formen der Cinnamylidenessigsäure (S. 416). Methyl- und Aethylester, F. 67° und 36°. Die Cinnamylidenmalonsäure giebt durch Reduction mit Na-amalgam: 1,4-**Hydrocinnamylidenmalonsäure** $C_6H_5CH_2CH:CH.CH(COOH)_2$, F. 107° u. Z., welche durch Erwärmen mit Natronlauge in die isomere 3,4-**Hydrocinnamylidenmalonsäure** $C_6H_5CH_2CH_2CH:C(COOH)_2$, F. 116° u. Z., umgelagert wird (A. **306**, 259). **Cinnamylidencyanessigsäure** $C_6H_5.CH:CH.CH:C(CN)CO_2H$, F. 212°.

Piperonylenmalonsäure $(CH_2O_2)[3,4]C_6H_3CH:CH.CH:C(CO_2H)_2$ schmilzt bei 205° unter Zerfall in CO_2 und Piperinsäure (S. 416) (B. **28**, 1190).

Phenylallylmalonsäure $C_6H_5C(CH_2CH:CH_2)(COOH)_2$, F. 145° u. Z., ihr Ester entsteht aus Phenylmalonsäureester mit Allyljodid (B. **29**, 2600).

Phenylmaleïnsäure $\begin{matrix} CH.CO_2H \\ C_6H_5.\ddot{C}.CO_2H \end{matrix}$ verwandelt sich schon unter 100° in ihr Anhydrid, F. 119°, das aus Phenylbernsteinsäure mit Brom und PBr_3, beim Behandeln der Reactionsmasse mit Wasser neben Phenyläpfelsäure entsteht (B. **33**, R. 573).

Cumarin-β-carbonsäure $C_6H_4\begin{cases} C(COOH):CH \\ O\text{———}\dot{C}O \end{cases}$, F. 180°, wird erst bei der trockenen Destillation ihres Ag-Salzes in CO_2 und Cumarin zerlegt; ihr Aethylester, F. 78°, entsteht aus Phenol, Oxalessigester und SO_4H_2 (B. **34**, 422); aus Resorcin, Oxalessigester und Natriumalkoholat entsteht **Umbelliferon-β-carbonsäure**, *Resorcyl-maleïnsäurelacton* $HO[4]C_6H_3\begin{cases} C(COOH):CH \\ O\text{———}\dot{C}O \end{cases}$, F. 248° (B. **34**, 381).

Phenylitaconsäure $\begin{matrix} C_6H_5CH \\ HO_2C.CH_2\ddot{C}CO_2H \end{matrix}$, F. 180° u. Z., Dimethylester, $Kp._{19}$ 186°, entsteht 1. aus Bernsteinsäureester, Benzaldehyd und Natriumaethylat (vgl. A. **305**, 49; C. 1903 II, 496), 2. aus Phenylparaconsäureester mit Natriumaethylat. Sie geht beim Schmelzen, am besten unter vermindertem Druck, in Wasser und ihr Anhydrid, F. 165°, über, das sich bei jedesmaligem Schmelzen zu einem geringen Teil in das isomere **Phenylcitraconsäureanhydrid**, F. 60°, verwandelt (A. **305**, 26). Mit Wasser entsteht aus letzterem die **Phenylcitraconsäure**, F. 105° bis 108°. Setzt man die Phenylcitraconsäure in Chloroformlösung unter Zusatz von wenig Brom dem Sonnenlicht aus, so lagert sie sich in **Phenylmesaconsäure**, F. 212°, um. Beim Kochen mit Natronlauge werden diese isomeren Säuren zum Teil in eine vierte isomere Säure, die **Phenylaticonsäure** $\begin{matrix} C_6H_5CH \\ HO_2C.\ddot{C}.CH_2CO_2H \end{matrix}$, F. 149° bis 151°, umgewandelt, die der Phenylitaconsäure stereoisomer ist. Durch Einwirkung von conc. SO_4H_2 geht sie leicht unter Wasserabspaltung in Indonessigsäure $C_6H_4\begin{cases} CH \\ CO \end{cases}\!\!>C.CH_2CO_2H$ über, während die Phenylitaconsäure hierbei lediglich das entsprechende Anhydrid liefert. Man hat hieraus auf die cis-Stellung des Phenyls und Carboxyls in der Phenylaticonsäure geschlossen (vgl. Bd. I und A. **304**, 130; **305**, 35; **330**, 292; B. **41**, 3983).

Cumarinpropionsäure $C_6H_4\begin{cases} [1]CH{=}C.CH(CH_3)CO_2H \\ [2]O\text{—}\dot{C}O \end{cases}$, F. 171°, entsteht neben o-Oxyphenylmethylisocrotonsäure aus Salicylaldehyd, brenzweinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid. Sie geht bei der Destillation in α-Aethylcumarin über (A. **255**, 285).

Methylphenylitaconsäure $C_6H_5C(CH_3){=}C(CO_2H).CH_2CO_2H$, F. 171° u. Z., entsteht aus Bernsteinsäureaethylester, Acetophenon und Natriumaethylat in Aether; Anhydrid, F. 114°. Diese Säure lässt sich in ähnlicher Weise wie die Phenylitaconsäure (s. o.) in verschiedene Isomere umwandeln (B. **37**, 1619).

Styrylbernsteinsäure, *Cinnamenylbernsteinsäure* $C_6H_5CH:CH.CH(COOH).CH_2COOH$, F. 173°, wird durch Verseifung des Einwirkungsproductes von alkoholischem Cyankali auf Cinnamylidenmalonsäureester erhalten (vgl. Phenylbernsteinsäure S. 382 und A. **306**, 254).

Cinnamylidenbernsteinsäure, *Styrylitaconsäure*, *Cinnamenylitaconsäure* $C_6H_5CH:CH.CH:C(COOH)CH_2COOH$, F. 215—218° u. Z., aus Zimmtaldehyd,

Bernsteinsäureester und Na-aethylat, wird durch Na-amalgam zu Phenaethylidenbrenzweinsäure $C_6H_5CH_2CH:CHCH(COOH)CH_2COOH$, F. 112°, reducirt; letztere Säure lagert sich beim Kochen mit Natronlauge zu Phenaethylitaconsäure $C_6H_5CH_2CH_2CH:C(COOH).CH_2COOH$, F. 153°, um (B. **34**, 2188; vgl. übrigens A. **331**, 151).

Phenylglutaconsäure $C_6H_5C(CH_2COOH):CHCOOH$, F. 154°, aus dem Condensationsproduct von Phenylpropiolsäureester und Natriummalonsäureester; Ester, $Kp._{11}$ 187°, giebt mit Ammoniak *γ-Phenyl-α,α₁-dioxypyridin* (C. 1899 I, 1081; B. **27**, R. 163; A. **370**, 72).

Benzalglutarsäure $C_6H_5CH:C(CO_2H)CH_2CH_2COOH$, F. 177° (A. **282**, 338; B. **31**, 2004).

Benzylglutaconsäureester $C_6H_5CH_2CH(COOH)CH:CHCOOH$, F. 145° (A. **222**, 261). Aethylester, $Kp._{10}$ 203°, giebt mit wässerigem Ammoniak bei 100°: *Benzyldioxypyridin* (B. **26**, R. 318).

Cinnamenylglutarsäure $C_6H_5CH:CH.CH(CH_2CO_2H)_2$, F. 135°, entsteht aus dem Condensationsproduct von Cinnamenylacrylsäureester und Natriummalonester sowie durch Oxydation von Cinnamenyldihydroresorcin (S. 440) mit Natriumhypochlorit (A. **345**, 206).

14. Phenylolefintricarbonsäuren: **Phenylcarboxyaconitsäureester** $C_6H_5C(CO_2C_2H_5)_2C(CO_2C_2H_5):CHCO_2C_2H_5$ und **Benzylcarboxyaconitsäureester** aus Phenyl- und Benzylmalonester mit Chlorfumarester (C. 1902 II, 888).

15. Phenyloxyolefindicarbonsäuren: **Cinnamenylparaconsäure** $C_6H_5CH:CH.\overline{CH.CH(CO_2H)CH_2.COO}$, F. 145°, aus Zimmtaldehyd und Bernsteinsäure, liefert beim Kochen mit Wasser Cinnamenylcrotonsäure (S. 416) (C. 1906 II, 515).

β-Oxycumarin-α-carbonsäureaethylester $C_6H_4\begin{cases}C(OH):CH.CO_2C_2H_5\\O\text{---}\dot{C}O\end{cases}$, F. 101°, entsteht durch Condensation von Acetylsalicylsäurechlorid mit Natriummalonester unter Abspaltung von NaCl und Essigester. In analoger Weise erhält man **β-Oxy-α-cyancumarin**, F. 242° und **β-Oxy-α-acetylcumarin**, F. 134°, aus Acetylsalicylsäurechlorid und Natrium-cyanessigester bez. -acetessigester (A. **367**, 169).

16. Phenylenoxyolefindicarbonsäuren. In demselben Verhältniss, wie Methylenphtalid und Isocumarin, stehen Phtalylessigsäure und Isocumarincarbonsäure zu einander. Phtalylessigsäure und ihre Homologen wurden durch Anwendung der Perkin'schen Reaction (S. 402) auf Phtalsäureanhydrid erhalten:

Phtalylessigsäure $C_6H_4\begin{cases}C{=}CH.CO_2H\\COO\end{cases}$ schmilzt über 260° unter Zersetzung, sie zerfällt bei der Destillation unter stark vermindertem Druck in CO_2 und Methylenphtalid (S. 417). Mit Alkali im Ueberschuss giebt sie o-Carbobenzoylessigsäure (S. 387), mit Wasser erhitzt CO_2 und o-Acetylbenzoësäure. Beim Erhitzen mit Ammoniak geht sie in Phtalimidessigsäure über, ähnlich reagiren Alkylamine. Durch Natriummethylat wird die Phtalylessigsäure in das Na-Salz der isomeren Diketohydrindencarbonsäure (s. d.) umgelagert (B. **26**, 953).

Isocumarin-3-carbonsäure $C_6H_4\begin{cases}[1]CH{=}C.CO_2H\\[2]CO\text{–}\dot{O}\end{cases}$, F. 237°, entsteht aus o-Carbophenylglycerinsäurelacton (S. 387) beim Erhitzen mit Salzsäure auf 160°. Siehe auch Isocumarin. Mit Ammoniak geht sie leicht in **Isocarbostyril-3-carbonsäure** $C_6H_4\begin{cases}[1]CH{=}C.CO_2H\\[2]CO\text{–}\dot{N}H\end{cases}$, F. 320°, über (B. **25**, 1138); durch Kochen mit Natronlauge wird sie in o-Toluylsäure und Oxalsäure gespalten

(B. **28**, R. 770). Ueber die Bildung von γ-Oxyisocarbostyrilcarbonsäureester aus Phtalylglycocollester s. S. 346.

Oxymethylenhomophtalsäureaethylester $C_6H_4\begin{cases}C(:CHOH).CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{cases}$, farbloses, stark sauer reagirendes Oel, entsteht durch Condensation von Homophtalsäureester mit Ameisensäureester. Beim Erhitzen auf 100° geht er in den **Isocumarin-4-carbonsäureaethylester** $C_6H_4\begin{cases}C(CO_2C_2H_5):CH\\CO\text{———}O\end{cases}$, F. 68°, über, der durch Alkali wieder in Ameisensäure und Homophtalsäure gespalten wird. Ammoniak verwandelt den Ester in den **Isocarbostyril-4-carbonsäureaethylester** $C_6H_4\begin{cases}C(CO_2C_2H_5):CH\\CO\text{———}NH\end{cases}$, F. 227° (B. **41**, 3253).

17. Phenylenoxyolefintricarbonsäuren. **Phtalylmalonsäureester** $C_6H_4\begin{cases}[1]C{=}C(CO_2C_2H_5)_2\\{[2]}COO\end{cases}$, F. 74°, entsteht neben Phtalyldimalonsäureester (S. 388) aus Phtalylchlorid und Natriummalonsäureester (A. **242**, 46). **Phtalylcyanessigester** $C_6H_4\begin{cases}[1]C{=}C(CN)CO_2C_2H_5\\{[2]}COO\end{cases}$, F. 175°, entsteht aus Phtalylchlorid und Natriumcyanessigester (B. **26**, R. 370).

B. Einkernige hydroaromatische Substanzen. Hydrobenzolderivate.

In der Einleitung zu den carbocyclischen Verbindungen wurde darauf hingewiesen, dass die Behandlung der hydroaromatischen Substanzen die Kenntniss der aromatischen Substanzen voraussetzt (S. 2). In der Tat waren bei den aromatischen Verbindungen zahlreiche Reactionen, besonders Additionen, zu erwähnen, die zu hydroaromatischen Verbindungen führen. Manche Substanzen, die bei den aromatischen Verbindungen abgehandelt wurden, es sei nur an die Chinone (S. 220) erinnert, ist man geneigt, als Abkömmlinge hydroaromatischer Kohlenwasserstoffe aufzufassen. Auch haben wir bei den Fettkörpern Reactionen zur Synthese hydroaromatischer Substanzen kennen gelernt, die uns jetzt wieder begegnen werden. Die S. 4 besprochenen Methoden der Ringbildung bei Cycloparaffinen finden zum Teil auch beim Aufbau der hydroaromatischen Substanzen Verwendung.

An die hydroaromatischen Verbindungen reihen wir als besonderes Kapitel die Terpene und Campher, welche zu den hydrirten m- und p-Cymolen in naher Beziehung stehen.

1. Hydroaromatische Kohlenwasserstoffe.

Der Grundkohlenwasserstoff der hydroaromatischen Substanzen ist das Hexahydrobenzol, zu dem sich Tetra- und Dihydrobenzol ähnlich verhalten, wie ein Olefin und ein Diolefin zu dem Paraffin mit derselben Anzahl von Kohlenstoffatomen.

Im chemischen Verhalten gleichen die Hexahydrobenzole, die mit den Olefinen von gleicher Kohlenstoffatomzahl isomer sind, den Paraffinen, sie gehören zu den Cycloparaffinen (vgl. S. 1), die Tetrahydrobenzole gehören zu den Cycloolefinen, die Dihydrobenzole zu den Cyclodiolefinen, während das Benzol selbst, wenn man die von Aug. Kekulé

für dasselbe angenommene Formel bevorzugt, als das denkbar einfachste Cyclotriolefin angesehen werden kann (vgl. S. 2).

Der Anlagerung von Wasserstoff setzen die aromatischen Verbindungen im allgemeinen grossen Widerstand entgegen. Erst durch die ausgezeichnete 1897 von Sabatier und Senderens aufgefundene Methode, welche darin besteht, dass man die Dämpfe aromatischer Substanzen mit überschüssigem Wasserstoff über fein verteiltes, erhitztes Nickel leitet, gelingt es leicht, aromatische Kohlenwasserstoffe, Phenole und Aniline in die entsprechenden hydroaromatischen Verbindungen umzuwandeln (A. chim. phys. [8] **4**, 319; **10**, 527).

Die Reduction des Benzols zu Hexahydrobenzol wurde zuerst 1867 von Berthelot ausgeführt. Rein erhielt Baeyer 1894 das Hexahydrobenzol im Verlaufe einer Untersuchung, bei der er die einfachsten Vertreter der hydroaromatischen Substanzen, das Hexahydrobenzol, das Tetrahydrobenzol und das Dihydrobenzol, aus dem p-Diketohexamethylen, dem Spaltungsproduct des Succinylobernsteinsäureesters (S. 461) bereiten lehrte. Vor der Einzelbeschreibung der hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe möge diese wichtige Versuchsreihe an der Hand einer schematischen Darstellung kurz besprochen werden. Die eingeklammerten Zahlen neben den Namen beziehen sich auf die Formeln des Schemas.

Durch Reduction geht p-Diketohexamethylen (1) in Chinit (2) über, aus dem mit Bromwasserstoff: p-Dibromhexamethylen (3), mit Jodwasserstoff neben p-Dijodhexamethylen das Monojodhydrin (4) des Chinits entsteht, letzteres giebt bei der Reduction: Oxyhexamethylen (5), das man einfacher aus Pimelinketon oder Cyclohexanon (S. 438) gewinnt. Brom- und Jodwasserstoff wandeln das Oxyhexamethylen (5) in Brom- und Jodhexamethylen (6,7) um. Erhitzt man p-Dibromhexamethylen und Monobromhexamethylen mit Chinolin, so erhält man aus letzterem Tetrahydrobenzol (8), aus ersterem Dihydrobenzol (9), während Monojodhexamethylen mit Zinkstaub und Eisessig zu Hexahydrobenzol (10) reducirt wird:

(1) $CO\langle{}^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2}\rangle CO$ → (2) $HO.CH\langle{}^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2}\rangle CH.OH$ → (3) $CHBr\langle{}^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2}\rangle CHBr$ → (9) $CH\langle{}^{CH-CH}_{CH_2.CH_2}\rangle CH$ oder → $CH\langle{}^{CH.CH_2}_{CH_2.CH}\rangle CH$

(4) $CHJ\langle{}^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2}\rangle CH.OH$ → (5) $CH_2\langle{}^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2}\rangle CH.OH$ → (6) $CH_2\langle{}^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2}\rangle CHBr$

(7) $CH_2\langle{}^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2}\rangle CHJ$ → (10) $CH_2\langle{}^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2}\rangle CH_2$ (8) $CH_2\langle{}^{CH_2.CH}_{CH_2.CH_2}\rangle CH$

Die von Stohmann bestimmten Verbrennungswärmen (V.), die Kochpunkte und spec. Gewichte des Benzols, der drei Hydrobenzole und des Hexans zeigen folgende Werte und Unterschiede (U.):

	(V)	(U.)	Kochp.	D
C_6H_6	(V) = 779,8		80,4°	D_{18} 0,8799.
		(U.) = 68,2 Cal.		
C_6H_8	» = 848,0		» 84—86°	D_{20} 0,8478.
		» = 44,0 »		
C_6H_{10}	» = 892,0		» 82—84°	» 0,8102.
		» = 41,2 »		
C_6H_{12}	» = 933,2		» 81°	» 0,7788.
		» = 58,0 »		
C_6H_{14}	» = 991,2		» 69°	» 0,6603.

»Die aus diesen Zahlen berechneten Differenzen müssten gleich sein, wenn die Uebergänge gleicher Natur wären.« Die Grösse der Unterschiede der Differenzen drückt daher auch die Grösse der Verschiedenheit der mit der Reduction verbundenen Vorgänge aus (A. **278**, 115).

1a. Cyclohexane, Hexahydrobenzole [*Naphtene*].

Hexahydroaromatische Kohlenwasserstoffe bilden den Hauptbestandteil des kaukasischen Petroleums, der sog. Naphta (Beilstein und Kurbatow, B. **13**, 1818), sie sind daher von Markownikow als Naphtene bezeichnet worden.

Das einfachste Naphten, das Hexahydrobenzol wird auch Hexanaphten, die Homologen werden Heptanaphtene, Octonaphtene, Nononaphtene u. s. w. genannt. Neben diesen Hexahydrobenzolen finden sich im kaukasischen Petroleum auch die isomeren Alkylpentamethylene (S. 13) (vgl. hierzu B. **31**, 1803; Ch. Ztg. **22**, 900; A. **324**, 1).

Auch im Braunkohlentheer und Schiefertheer sowie in den durch Destillation von Colophonium bereiteten *Harzölen* sind Hexahydrobenzole enthalten. Endlich ist ein Nononaphten, das Hexahydropseudocumol, im Steinkohlentheer aufgefunden worden (C. 1908 II, 402). Künstlich entstehen sie aus ihren Halogensubstitutionsproducten durch Reduction, oder durch Umsetzung mit Alkylmagnesiumhaloïden. Am leichtesten erhält man sie durch Reduction der Benzolkohlenwasserstoffe, indem man letztere in gasförmigem Zustande mit Wasserstoff gemischt über fein verteiltes Nickel bei Temperaturen von 180—250° leitet (Sabatier und Senderens). Bei den Benzolhomologen mit längerer Seitenkette findet hierbei eine teilweise Zersplitterung der letzteren statt. So entsteht aus Propylbenzol neben Propylcyclohexan in geringer Menge Aethyl- und Methylcyclohexan. Bei Temperaturen über 300° werden die Cyclohexane durch das Nickel zum Teil wieder in Wasserstoff und die entsprechenden Benzolkohlenwasserstoffe gespalten (C. 1901 I, 502, 817; II, 201). Der Aufspaltung durch Wasserstoff zum Hexan setzt das Hexahydrobenzol einen grossen Widerstand entgegen (A. **278**, 88).

Bei Anwendung von Jodwasserstoffsäure als Reductionsmittel der Benzolkohlenwasserstoffe scheinen bei erhöhter Temperatur durch einen Isomerisationsprocess die mit den Hexamethylenen isomeren Alkylpentamethylene zu entstehen, so aus Benzol neben Hexamethylen das Methylpentamethylen (B. **30**, 1214; A. **324**, 6).

Die Hexahydrobenzole unterscheiden sich von den mit ihnen isomeren Olefinen durch ein höheres specifisches Gewicht und die Unfähigkeit, Brom zu addiren. Wie die Paraffine werden sie durch Chlor und Brom in Monohalogensubstitutionsproducte verwandelt. Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure entstehen Nitrosubstitutionsproducte; besonders leicht werden tertiäre H-Atome durch die NO_2-Gruppe ersetzt (A. **301**, 154; **302**, 1; C. 1899 I, 176; 1910 II, 1376). Mit Salpeterschwefelsäure erhält man in geringer Menge nitrirte Benzolkohlenwasserstoffe. Durch Einwirkung von Brom und Aluminiumbromid geben die Hexahydrobenzole Substitutionsproducte aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Cyclohexan, *Hexahydrobenzol* . . .	F. 6,4°,	Kp. 81°	D_{20} 0,7788 [1]).
Methylcyclohexan, *Hexahydrotoluol*		» 100°	» 0,7697 [2]).
1,1-**Dimethylcyclohexan**		» 120°	D_{15} 0,7864 [3]).
1,2-**Dimethylcyclohexan**, *Hexahydro-o-xylol* . .		» 126°	D_{20} 0,7733 [4]).
1,3-**Dimethylcyclohexan**, *Hexahydro-m-xylol* . .		» 121°	» 0,7736 [4]).
1,4-**Dimethylcyclohexan**, *Hexahydro-p-xylol* . .		» 120°	» 0,7690 [4]).
Aethylcyclohexan		» 130°	» 0,7772 [4]).
1,2-**Methylaethylcyclohexan**		» 151°	» 0,784 [5]).
n-**Propylcyclohexan**		» 156°	» 0,7865 [6]).
1,3,5-**Trimethylcyclohexan**, *Hexahydromesitylen* .		» 138°	» 0,7867 [4]).
1,3,4-**Trimethylcyclohexan**, *Hexahydropseudocumol*		» 143°	» 0,7807 [4]).
1,3,5-**Dimethylaethylcyclohexan**		» 169°	» 0,7929 [7]).
1,4-**Methylisopropylcyclohexan**, *Hexahydrocymol* .		» 167°	s. Terpene.

Litteratur: [1]) B. **34**, 2799; [2]) A. **341**, 129; [3]) C. 1905 II, 1673; [4]) C. 1901 II, 201; [5]) C. 1909 I, 851; [6]) B. **34**, 2035; [7]) C. 1899 I, 176.

Von diesen Kohlenwasserstoffen sind Cyclohexan (B. **28**, 1234; A. **302**, 2), Methyl-, 1,3-Dimethyl-, 1,3,4-Trimethyl- und 1,3,5-Dimethylaethyl-cyclohexan im Naphta des kaukasischen Petroleums, Methyl-, Propyl-, 1,3-Dimethyl- und 1,4-Methylisopropyl-cyclohexan im Harzöl gefunden worden. Die meisten wurden ferner durch Reduction der entsprechenden Benzolkohlenwasserstoffe nach der oben angegebenen Methode dargestellt.

Cyclohexan, *Hexahydrobenzol, Hexamethylen, Naphten* $CH_2\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle CH_2$ entsteht durch Reduction von Benzol, von Jodcyclohexan (S. 425) und durch Einwirkung von Natrium auf synthetisches Hexamethylenbromid. Das reine Hexamethylen ist eine benzinähnlich riechende Flüssigkeit. Es liefert beim Erhitzen mit Brom auf 150° sym. Tetrabrombenzol; durch Erwärmen mit Salpetersäure wird es zu Adipinsäure oxydirt (A. **324**, 3).

Methylcyclohexan, *Hexahydrotoluol, Heptanaphten* ist auch aus Suberylalkohol (S. 23) mit JH bei 140° (B. **25**, R. 858), ferner aus dem synthetischen Methylhexamethylenketon unter Vermittelung des entsprechenden Alkohols (B. **29**, 731) erhalten worden. Es liefert mit Brom und Aluminiumbromid Pentabromtoluol, F. 282°.

1,3-**Dimethylcyclohexan**, *Hexahydro-m-xylol, Octonaphten* entsteht auch aus Camphersäure, aus Methylcyclohexancarbonsäure mit JH (A. **225**, 110; B. **24**, 2718; **25**, 920; C. 1905 I, 1392) und aus 2,6-Dimethylcyclohexanol (S. 433); aus optisch activem 1,3-Dimethylcyclohexanol (S. 433) wurde der Kohlenwasserstoff in schwach rechtsdrehender Form $[\alpha]_D = +0,8°$, erhalten (B. **35**, 2680). 1,4-**Dimethylcyclohexan** ist synthetisch vom Dimethylsuccinylobernsteinester (S. 462) aus gewonnen worden (B. **31**, 3206).

1,3,4-**Trimethylcyclohexan**, *Hexahydropseudocumol, Nononaphten*, aus dem 2,3,6-Trimethylcyclohexanol (B. **29**, 215), giebt mit Br und Aluminiumbromid Tribrompseudocumol. n-**Propylcyclohexan** ist auch aus Chlorcyclohexan, Propyljodid und Zink aufgebaut worden.

1,3-**Methylisopropylcyclohexan**, sym. *Menthan*, Kp. 167°, durch Reduction seines Jodsubstitutionsproducts. 1,3-**Diaethylcyclohexan**, Kp. 170°, D_{22} 0,7957, aus 2,6-Diaethylcyclohexanol

Halogensubstitutionsproducte der Hexahydrobenzole. Bildungsweisen: 1. Aus Hexahydrobenzolen durch Substitution. 2. Durch Addition von Halogen und Halogenwasserstoff an Di- und Tetrahydrobenzole. 3. Durch

Addition von Halogen an Benzole und Halogenbenzole (S. 61). 4. Aus Cyclohexanolen durch Austausch der Hydroxylgruppe gegen Haloge nmittelst Halogenwasserstoffsäuren oder Phosphorhalogeniden.

Durch die Bildungsweise 3. ist man mit eigentümlichen Isomerieerscheinungen bekannt geworden. Man fand zwei isomere Benzolhexachloride, zwei isomere Chlorbenzolhexachloride. Die Ursache dieser Isomerie ist man geneigt in der verschiedenen Stellung der angelagerten Halogenatome zu der Kohlenstoffringebene zu sehen, ähnlich wie bei den isomeren Trithioaldehyden (Bd. I) und den isomeren Tri-, Tetra- und Pentamethylendicarbonsäuren (S. 8, 12, 19) (vgl. dagegen C. 1898 I, 205).

Auch von den Dihalogencyclohexanen und den Monohalogenalkylcyclohexanen sind cis-trans isomere Formen aufgefunden worden.

Chlorcyclohexan	Kp. 143°[1])	**1,2-Dichlorcyclohexan**	Kp. 190°.
Bromcyclohexan	» 163°[2])	**1,2-Dibromcyclohexan**	$Kp._{100}$ 146°.
Jodcyclohexan	$Kp._{10}$ 69°[3])	**1,4-Dibromcyclohexan**	F. 113°[5]).
1,1-**Methylchlorcyclohexan**	$Kp._{40}$ 54°[4])	**1,4-Dijodcyclohexan**	» 145°[5]).
1,2-**Methylchlorcyclohexan**	Kp. 156°[4])	**Hexahydrobenzylchlorid**	$Kp._{100}$ 98°[6]).
1,3-**Methylchlorcyclohexan**	» 160°[4])	**Hexahydrobenzyljodid**	$Kp._{28}$ 103°[7]).
1,4-**Methylchlorcyclohexan**	» 158°[4])		

Litteratur: [1]) C. 1898 I, 1294; [2]) C. 1905 II, 1429; [3]) A. **302**, 11; B. **34**, 2801; [4]) C. 1905 I, 1242; B. **40**, 2062; [5]) A. **278**, 94; [6]) B. **40**, 2067; [7]) B. **40**, 4865.

Verschiedene **Di-, Tri-** und **Tetrachlorcyclohexane** sind neben Monochlorcyclohexan durch Chloriren von Cyclohexan bei 0° erhalten worden, sie liefern mit Kalilauge Cyclohexen, Chlorcyclohexen, Chlorhexadiën, Benzol und Chlorbenzol (C. 1903 II, 664).

Die Halogenderivate der Cyclohexane können nicht wie die aliphatischen Halogenalkyle durch Umsetzung mit Alkalisalzen und anderen basisch reagirenden Substanzen wie KCN, KSH, Ag_2O, NH_3, Natriummalonester etc., in die entsprechenden Alkohole, Cyanide, Mercaptane u. s. w. übergeführt werden. Vielmehr bilden sich hierbei unter Abspaltung von Halogenwasserstoff Tetra- bez. Dihydrobenzole. Dagegen lassen sich die Cyclohexylmagnesiumhaloïde leicht darstellen und aus diesen mit Sauerstoff die Cyclohexanole, mit CO_2 die Cyclohexancarbonsäuren, mit Aldehyden und Ketonen extracyclische Alkohole gewinnen.

α- oder trans-**Benzolhexachlorid** $C_6H_6Cl_6$, F. 157°, $Kp._{345}$ 218°, unter Zerfall in 3HCl und as-Trichlorbenzol (S. 63). β- oder cis-**Benzolhexachlorid** schmilzt und sublimirt gegen 310°. Das α-Benzolhexachlorid wurde aus Benzol und Chlor im Sonnenlicht erhalten (1825 Faraday, 1835 Mitscherlich, Pogg. A. **35**, 370). α- und β-Benzolhexachlorid entstehen beim Einleiten von Chlor in siedendes Benzol (1884 Meunier, B. **18**, R. 149; **19**, R. 348) oder noch besser in ein Gemisch von Benzol und einprocentiger Natronlauge. Man trennt die α-Verbindung durch Destillation mit Wasserdampf von der wenig flüchtigen β-Verbindung (B. **24**, R. 632) oder durch Chloroform von der viel schwerer löslichen β-Verbindung. Von den beiden Modificationen ist die β-Verbindung die widerstandsfähigere, sie verwandelt sich beim Erhitzen mit alkoholischem Kali weit schwieriger in as-Trichlorbenzol als die α-Verbindung, gegen alkoholisches Cyankalium ist sie unempfindlich, während beim Kochen mit diesem Reagens die α-Verbindung in as-Trichlorbenzol übergeht. In alkoholischer Lösung geht die α-Verbindung mit Zink in Benzol über (Z. f. Ch. 1871 N. F. **7**, 284, 293).

α- und β-**Chlorbenzolhexachlorid** $C_6H_5Cl_7$, F. 146° und 260°, liefern mit alkoholischem Kali 1,2,3,5-Tetrachlorbenzol (A. **141**, 101; B. **25**, 373). 1,2,4-

Trichlorbenzolhexachlorid $C_6H_3Cl_9$, F. 95°. **o-Xylolhexachlorid** $C_6H_4(CH_3)_2Cl_6$, F. 194°, Kp. 260—265° (C. 1898 I, 1019).

Benzolhexabromid $C_6H_6Br_6$, F. 212°, entsteht aus Benzol und Brom im Sonnenlicht und durch Einwirkung von Brom auf kochendes Benzol. Bei der BrH-Abspaltung giebt es 1,2,4-Tribrombenzol (Pogg. A. **35**, 374). Es ist isomorph mit α-Benzolhexachlorid (B. **18**, R. 553; C. 1898 I, 834).

1b. Cyclohexene, Tetrahydrobenzole [*Naphtylene*].

Tetrahydrotoluol ist neben Hexahydrotoluol und ähnlichen Kohlenwasserstoffen in der Harzessenz aufgefunden worden.

Künstlich entstehen Cyclohexene: 1. aus den Halogencyclohexanen durch Halogenwasserstoffentziehung mittelst Alkali oder tertiären Aminen, vor allem Chinolin; 2. aus den Amidocyclohexanen, durch trockene Destillation ihrer Chlorhydrate oder Phosphate; 3. aus den Cyclohexanolen durch Abspaltung von Wasser mittelst SO_4HK, P_2O_5, $ZnCl_2$, $AlCl_3$, oder durch Erhitzen mit wässeriger Oxalsäure (B. **34**, 3249), oder Phtalsäureanhydrid. Zur Vermeidung etwaiger Umlagerungen bei der Wasserabspaltung aus Cyclohexanolen werden diese durch Einwirkung von CS_2 auf ihre Na- oder K-Salze und Methyliren der gebildeten xanthogensauren Salze in die entsprechenden Xanthogensäuremethylester übergeführt, die bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in COS, Mercaptan und das betreffende Cyclohexen zerfallen (Tschugaeff, B. **32**, 3332; C. 1905 I, 525):

$$C_nH_{2n-1}O.CS.SCH_3 = C_nH_{2n-2} + COS + CH_3SH.$$

Diese Methode eignet sich vor allem für höher moleculare Alkohole und hat besonders bei der Darstellung von Terpenen vorzügliche Dienste geleistet. Mit den Alkylcyclohexenen isomer sind die Alkylidencyclohexane, die eine semicyclische Doppelbindung enthalten, vgl. Methen-, Aethylidencyclohexan etc. Diese besonders für die Terpenchemie wichtigen Kohlenwasserstoffe entstehen durch CO_2-Abspaltung aus den Cyclohexen- und Cyclohexylidenfettsäuren (S. 453), die man durch Condensation von Cyclohexanonen mit Bromfettsäureestern und Zink und Wasserentziehung erhält. Sie sind vor den isomeren ringungesättigten Cyclohexenen durch ein höheres spec. Gew., einen höheren Siedepunkt und eine abnorm hohe Molecularrefraction ausgezeichnet (A. **360**, 36). Beim Erwärmen mit alkoholischer Schwefelsäure gehen sie leicht unter Verschiebung der Doppelbindung in wahre Tetrahydrobenzole über. Eine ähnliche Umwandlungsfähigkeit in bindungsisomere Kohlenwasserstoffe, namentlich unter der Einwirkung von Säuren, zeigen in mehr oder weniger hohem Grade sämtliche Alkylcyclohexene, so dass die Darstellung eines völlig einheitlichen Kohlenwasserstoffs, mit Ausnahme natürlich des Cyclohexens selber, bisher kaum gelungen sein dürfte. Characteristisch für die Cyclohexene sind ihre Additionsproducte mit NOCl, N_2O_3 und N_2O_4, die sog. Nitrosochloride, Nitrosite und Nitrosate (vgl. Terpene S. 466).

Cyclohexen, Tetrahydrobenzol $CH_2\left<\begin{matrix}CH_2—CH\\CH_2—CH_2\end{matrix}\right>CH$, Kp. 83—84° (s. S. 425) wird aus Monobrom- oder Monochlorcyclohexan (s. o.) durch Einwirkung von alkoholischem Kali oder Chinolin (A. **302**, 27), aus Cyclohexanol durch Erhitzen mit Oxalsäure (B. **34**, 3252), oder SO_4HK (C. 1905 I, 1014) erhalten. Es ist eine farblose, petroleumähnlich, weniger lauchartig als das Dihydrobenzol riechende Flüssigkeit, die durch concentrirte Schwefelsäure gelb gefärbt wird. Mit Ozon liefert es ein sehr beständiges aus Alkohol umkrystallisirbares Ozonid $C_6H_{10}O_3$, F. 75°, das durch Wasser unter

Bildung von Adipindialdehyd und Adipinsäure zerlegt wird (B. **42**, 694). Nitrosochlorid, F. 152°. Nitrosat $NO.C_6H_{10}.O.NO_2$, F. 150° u. Zers. (A. **343**, 49).

Methylcyclohexene, Tetrahydrotoluole $C_6H_9.CH_3$; es sind drei durch die Lage der Doppelbindung isomere Methylcyclohexene möglich. Von diesen ist das

Δ¹-Methylcyclohexen[1]) $CH_3C\begin{smallmatrix}\diagup CH - CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2 - CH_2 \diagup\end{smallmatrix}CH_2$, Kp. 106—108°, D_{17} 0,799, am stabilsten, in das die isomeren Kohlenwasserstoffe unter Verschiebung der Doppelbindung leicht übergehen. Es entsteht in annähernd reiner Form aus 1,1- und 1,2-Methylcyclohexanol durch Wasserabspaltung. Aber auch in dem aus 1,3- und 1,4-Methylcyclohexanol mit P_2O_5 oder $ZnCl_2$ gewonnenen Kohlenwasserstoffgemisch konnte die Anwesenheit des Δ¹-Methylcyclohexens durch sein bei 153° schmelzendes Nitrolpiperidid $C_7H_{12}(NO)NC_5H_{10}$, sowie durch die Oxydation zur δ-Acetylvaleriansäure nachgewiesen werden (A. **359**, 287). Ein scheinbar recht einheitliches **Δ³-Methylcyclohexen**, Kp. 103°, D_{15} 0,841, $[\alpha]_D + 110°$, hat man durch Erhitzen des sauren Phtalsäureesters oder des Methylxanthogenats des optisch activen 1,3-Methylcyclohexanols gewonnen. Es liefert bei der Oxydation mit MnO_4K β-Methyladipinsäure (C. 1904 I, 1346, 1213). **Δ²-Methylcyclohexen**, Kp. 103°, D_{27} 0,7937, $[\alpha]_D + 81{,}47°$, aus 1,3-Methyljodcyclohexan (B. **34**, 3252; **35**, 2493). Synthetisch ist ein Methylcyclohexen aus Perseït (Bd. I) durch Erhitzen mit HJ gewonnen (B. **25**, R. 503).

Isomer mit den Tetrahydrotoluolen ist das **Methencyclohexan** $CH_2{:}C\begin{smallmatrix}\diagup CH_2 - CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2 - CH_2 \diagup\end{smallmatrix}CH_2$, Kp. 106°, D_{20} 0,8020, $n_D = 1{,}4516$, aus Cyclohexenessigsäure (S. 453), sowie aus Hexahydrobenzyljodid mit alkoholischem Kali (A. **359**, 291; B. **40**, 4863). Es liefert bei der Oxydation mit MnO_4K neben Cyclohexanon ein Glycol $C_7H_{12}(OH)_2$, F. 77°, das beim Erwärmen mit verd. SO_4H_2 in Hexahydrobenzaldehyd übergeht. Beim Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure wird es in das Δ¹-Methylcyclohexen umgelagert; Nitrolpiperidid, F. 127°.

Verschiedene homologe Tetrahydrobenzole wurden meist aus den entsprechenden Cyclohexanolen durch Wasserabspaltung erhalten; in betreff ihrer Einheitlichkeit gilt das oben gesagte. **1,2-Dimethylcyclohexen-1**, Kp. 132°, entsteht auch aus dem 2,2-Dimethylcyclohexanol durch Wasserentziehung unter Wanderung einer Methylgruppe (Umkehrung der Pinakolinumlagerung vgl. Bd. I); es liefert leicht ein krystallinisches Dibromid, F. ca. 138° (Privatmitteilung von H. Meerwein). **1,3-Dimethylcyclohexen**, Kp. 124°. **1,4-Dimethylcyclohexen-1** (B. **41**, 2632). **1,1-Dimethylcyclohexen**, Kp. 117°, aus Dimethyldihydroresorcin, liefert bei der Oxydation mit MnO_4K ein Gemisch von α,α- und β,β-Dimethyladipinsäure (C. 1907 I, 239). **Δ¹-Aethyl-, -Propyl- und -Isopropylcyclohexen** sieden bei 135°, 155° und 156°; sie entstehen durch Bindungsverschiebung aus dem **Aethyliden-, Propyliden- und Isopropylidencyclohexan**, Kp. 138°, 158° und 161° (A. **360**, 44). **Allylcyclohexan** $C_6H_{11}.CH_2.CH{:}CH_2$, Kp. 149°, aus Cyclohexylmagnesiumbromid und Allylbromid (C. 1910 II, 387).

---

[1]) Δ¹, Δ², Δ³ u. s. w. bezeichnet die Stellung einer Doppelbindung vom C-Atom 1. 2, 3 u. s. w. zum nächsthöheren Glied gerechnet. Bisweilen erscheint es zweckmässiger, die die Lage der Doppelbindung angebende Zahl dem Namen anzufügen, z. B. Methylcyclohexen-1. In ähnlicher Weise wird häufig auch die Stellung der Hydroxyl- oder Ketogruppe in den Alkoholen und Ketonen bezeichnet, z. B. 1-Methylcyclohexanon-3.

α-Cyclogeraniolen, 1,3,3-*Trimethylcyclohexen*-5 $\begin{matrix}CH_3C.CH_2.C(CH_3)_2\\ \dot{C}H.CH_2.\dot{C}H_2\end{matrix}$, Kp. 139—141°, wird neben dem isomeren β-*Cyclogeraniolen* aus dem olefinischen Terpen: Geraniolen (S. 470) durch Behandlung mit Schwefelsäure gebildet, entsteht auch aus dem synthetischen Dimethylheptenol $(CH_3)_2C(OH).CH_2.CH_2.CH{:}C(CH_3)_2$ durch Kochen mit Phosphorsäure (B. **37**, 848), sowie aus dem Dihydroisoacetophorol oder 3,5,5-Trimethylcyclohexanol (S. 443) durch Behandlung mit Chlorzink; giebt ein schwer lösliches Nitrosochlorid und Nitrosat (A. **324**, 97, 112).

Von besonderem Interesse sind das Δ^1- und Δ^3-1,4-Methylisopropylcyclohexen, das sog. *Carvomenthen* und *Menthen*, die zu den Terpenen in naher Beziehung stehen und daher im Anschluss an diese abgehandelt werden (s. Hydroterpene).

1c. Cyclohexadiëne, Dihydrobenzole.

Zu den Dihydrobenzolen gehören die in der Natur vorkommenden monocyclischen Terpene, die als Dihydro-p-cymole bez. Dihydro-m-cymole aufzufassen sind, und denen die künstlich dargestellten Vertreter der Dihydrobenzole im Verhalten sehr ähnlich sind.

Von der Gewinnung des einfachsten hierher gehörigen Kohlenwasserstoffs, des Dihydrobenzols, aus Succinylobernsteinsäureester war bereits oben (S. 425) die Rede. Auf demselben Wege wurden aus Mono- und Dialkylsuccinylobernsteinsäureestern Monoalkyl- und p-Dialkyldihydrobenzole bereitet (B. **26**, 232).

Die anderen Darstellungsmethoden der Cyclohexadiëne sind denjenigen der Cyclohexene völlig analog. Sie entstehen 1. aus den Cyclohexandiolen, die meist durch Reduction der synthetisch leicht zugänglichen Dihydroresorcine (S. 440) erhalten werden, sowie aus den Cyclohexenolen durch Abspaltung von H_2O; 2. aus den Dibromiden der Cyclohexene durch Erhitzen mit Chinolin (vgl. hierzu B. **42**, 693); 3. durch Destillation der Phosphate von Diamidocyclohexanen im CO_2-Strom, eventuell unter vermindertem Druck (A. **328**, 88; C. 1909 II, 356).

Die Dihydrobenzole besitzen meist einen scharfen, schwach lauchartigen Geruch, polymerisiren sich leicht und verharzen. Mit alkoholischer Schwefelsäure bez. Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure geben sie characteristische rote bis blaurote Färbungen. Durch Oxydationsmittel können sie meist leicht in Benzolabkömmlinge übergeführt werden.

Die Lage der Doppelbindungen und vor allen Dingen die Einheitlichkeit ist bei den Dihydrobenzolen in den meisten Fällen noch zweifelhafter, wie bei den Tetrahydrobenzolen. Die mitgeteilten physikalischen Daten gelten daher nur für ein Kohlenwasserstoffgemisch, das seinen Umwandlungen gemäss hauptsächlich aus dem betreffenden Cyclohexadiën besteht. Ueber die Verwendung der Molecularrefraction zur Constitutionsbestimmung der Dihydrobenzole s. B. **43**, 3076.

$\Delta^{1,3}$-Cyclohexadiën, Dihydrobenzol $CH\begin{matrix}\diagup CH{-}CH \diagdown\\ \diagdown CH_2{-}CH_2 \diagup\end{matrix}CH$, Kp. 81,5°, aus 1,3-Diamidohexamethylenphosphat durch Destillation, aus 1,3-Dichlor- und 1,2-Dibromcyclohexan durch Erhitzen mit Chinolin neben etwas Cyclohexen und geringen Mengen des isomeren **$\Delta^{1,4}$-Dihydrobenzols** $CH\begin{matrix}\diagup CH{-}CH_2 \diagdown\\ \diagdown CH_2{-}CH \diagup\end{matrix}CH$, Kp. 81,5°, das als Hauptproduct aus 1,4-Diamidocyclohexan entsteht. Das 1,4-Cyclohexadiën liefert leicht ein Tetrabromid, F. 188°, das 1,3-Cyclohexadiën dagegen hauptsächlich ein Dibromid, F. 109°, wahr-

scheinlich 1,4-Dibrom-Δ^2-cyclohexen, das beim Erhitzen mit Chinolin in Benzol übergeht. Das aus 1,4-Dibromhexamethylen entstehende Dihydrobenzol ist ein Gemisch beider Isomeren (A. **328**, 105; B. **41**, 2479; **42**, 693; C. 1904 II, 1736).

$\Delta^{1,3}$-**Dihydrotoluol** $C_6H_7.CH_3$, Kp. 111°, aus m-Diamidohexahydrotoluolphosphat, giebt durch Oxydation mit MnO_4K: Methyldioxyhexamethylenketon oder Methylcyclohexanondiol (S. 439) und weiterhin Bernsteinsäure und Oxalsäure, wodurch seine Constitution bestimmt ist, doch ist auch dieser Kohlenwasserstoff nicht einheitlich (B. **41**, 1698). $\Delta^{2,4}$-**Dihydrotoluol**, Kp. 106°, D_{20} 0,8274 (B. **41**, 2484). $\Delta^{2,6}$-**Dihydrotoluol**, Kp. 109°, D_{20} 0,8292 (B. **41**, 2630).

1,1-**Dimethylcyclohexadiën** s. B. **36**, 2692; C. 1909 II, 356.

Dihydro-o-xylol, *Cantharen* $C_6H_6(CH_3)_2$, Kp. 135°, entsteht aus Cantharsäure $C_{10}H_{12}O_4$, einem Umwandlungsproduct des Cantharidins, durch Destillation mit Aetzkalk. Es riecht terpentinartig und verharzt an der Luft (Piccard 1878; B. **25**, 2453; A. **328**, 115).

$\Delta^{3,5}$-**Dihydro-m-xylol**, Kp. 129°, D_{18} 0,8203, aus 3,5-Diamido-1,3-dimethylcyclohexan, sowie aus 1,3-Dimethyl-5-chlorcyclohexadiën-3,5, dem Einwirkungsproduct von PCl_5 auf 1,3-Dimethylcyclohexenon, durch Reduction (B. **43**, 3111). $\Delta^{2,4}$-**Dihydro-m-xylol**, Kp. 129°, D_{20} 0,8225, s. B. **41**, 2631. Ein Kohlenwasserstoffgemisch, welches neben m-Xylol und Tetrahydro-m-xylol ein Dihydro-m-xylol enthält, ist aus Methylheptenon $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2COCH_3$ (S. 469) durch Condensation mittelst $ZnCl_2$ erhalten worden (C. 1909 II, 357).

$\Delta^{1,3}$-**Dihydro-p-xylol**, Kp. 135—138°, D_{19} 0,8314, wurde durch eine eigenartige Reaction durch Kochen von Dichlor-α,β-pulenenon (S. 446) mit alkoholischem Kali gewonnen; es polymerisirt sich sehr leicht. Bei der Oxydation mit MnO_4K entsteht Acetylaceton, wodurch die Constitution erwiesen ist (B. **41**, 1816; **42**, 2404). $\Delta^{2,4}$-**Dihydro-p-xylol**, Kp. 133° (B. **41**, 2633). **Dihydro-p-diaethylbenzol**, Kp. 180—185°.

Anhang: Cyclohexylacetylene. Während aus sterischen Gründen Verbindungen des Cyclohexans mit einer Acetylenbindung im Kern, ebenso wie solche mit zwei allenartig gelagerten Doppelbindungen, voraussichtlich nicht existenzfähig oder zum wenigsten sehr unbeständig sind, hat man Cyclohexylacetylene mit der Acetylenbindung in der Seitenkette nach den in der aliphatischen Reihe üblichen Methoden gewonnen.

Cyclohexylacetylen $C_6H_{11}C{:}CH$, Kp. 131°, aus Cyclohexylchloraethylen mit KOH; liefert ein Na-Salz, das mit CO_2 in Hexahydrophenylpropiolsäure (S. 453) übergeht (C. 1909 II, 2081). **Cyclohexylallylen** $C_6H_{11}CH_2.C{:}CH$, Kp. 165—170°, s. C. 1910 II, 387.

2. Ringalkohole der hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe.

Zu den in der Natur vorkommenden Ringalkoholen gehören einige früher zu den Zuckerarten gerechnete Verbindungen, der Quercit und der Inosit, sowie die bei den Terpenen beschriebenen monocyclischen Terpenalkohole (S. 477). Künstlich wurden die hydroaromatischen Ringalkohole durch Reduction von Phenolen mit Wasserstoff und fein verteiltem Nickel oder aus hydroaromatischen Verbindungen, meist aus den entsprechenden Ketonen erhalten, die durch Reduction secundäre, durch Umsetzung mit Magnesiumalkyljodiden (Bd. I) tertiäre Ringalkohole liefern (B. **34**, 2877; A. chim. phys. [8] **10**, 527). Auch durch Einwirkung von Sauerstoff auf Cyclohexylmagnesiumhaloïde, aus den

Ringaminen mit salpetriger Säure, sowie durch Wasseranlagerung an Cyclohexene, durch Erhitzen mit Eisessig und conc. SO_4H_2, sind Cyclohexanole gewonnen worden. Manche Alkylcyclohexanole treten in stereoisomeren Formen auf.

Name	F.	Kp.	D	
Cyclohexanol	15°	160°	0,9471 (22°)	
1-Methylcyclohexanol . .	12°	157°	0,9387 (12°)	B. **34**, 2880 C. 1904 II, 219
2-Methylcyclohexanol . .	—	165°	0,936 (14°)	C. 1909 I, 850
3-Methylcyclohexanol . .	—	172°	0,926 (12°)	C. 1905 I. 742
4-Methylcyclohexanol . .	—	174°	0,924 (14°)	
1-Aethylcyclohexanol . .	33°	166°	—	C. 1904 II, 219
1,2-Dimethylcyclohexanol .	—	166°	0,926 (14°)	C. 1905 II, 483
1,3-Dimethylcyclohexanol .	—	169°	0,911 (14°)	C. 1907 I, 1696
1,4-Dimethylcyclohexanol .	50°	170°	—	C. 1906 I, 1096
2,2-Dimethylcyclohexanol .	6,5°	63° (18 mm)	—	—
2,4-Dimethylcyclohexanol .	—	179°	0,9073 (16°)	C. 1906 I, 1248
2,5-Dimethylcyclohexanol .	—	—	0,9073 (16°)	
2,6-Dimethylcyclohexanol .	—	174,5°	—	B. **28**, 781.
3,3-Dimethylcyclohexanol .	12°	78° (15 mm)	0,9129 (15°)	C. 1907 I, 964
3,4-Dimethylcyclohexanol .	—	189°	0,9119 (16°)	C. 1906 I, 1248
3,5-Dimethylcyclohexanol .	—	187°	0,9019 (16°)	A. **297**, 160

Cyclohexanol, *Hexahydrophenol* $CH_2\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle CHOH$, entsteht 1. aus Cyclohexanon durch Reduction mit Natrium und wässerigem Aether (B. **34**, 2800), 2. aus p-Jodhexahydrophenol, dem Einwirkungsproduct von Jodwasserstoff auf Chinit, durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig, 3. aus dem Amidohexamethylen (s. u.) und aus Pentamethylenmethylamin (S. 16) mit salpetriger Säure (A. **302**, 20), 3. aus Phenoldämpfen und Wasserstoff mit reducirtem Nickel bei ca. 170° (C. 1904 I, 454, 727; 1905 I, 1243), 5. durch Einwirkung von Sauerstoff auf Cyclohexylmagnesiumchlorid (C. 1907 I, 1695). Es riecht wie Fuselöl und ist leichter in Wasser löslich als die aliphatischen Alkohole mit 6 C-Atomen (B. **26**, 229). Acetylverbindung, F. 104°. Mit BrH giebt es das Bromcyclohexan (S. 428). Bei der Oxydation mit Salpetersäure (D. 1,2) oder MnO_4K liefert es in vorzüglicher Ausbeute Adipinsäure (Darstellungsmethode für diese Säure) (B. **41**, 575; C. 1908 I, 1835). **Cyclohexanolmethylaether** $C_6H_{11}OCH_3$, Kp. 135,5°, aus Cyclohexanolnatrium und JCH_3, oder durch Reduction von Anisol mit Wasserstoff und Nickel. Ester des Cyclohexanols s. C. 1905 I, 1014. **Cyclohexylaether** $C_6H_{11}.O.C_6H_{11}$, Kp. 276°, aus Diphenylaether mit Wasserstoff und Ni (B. **41**, 1001).

3-**Methylcyclohexanol** wurde auch in seiner linksdrehenden Form $[\alpha]_D$—3° 40′, durch Reduction des optisch activen 3-Methylcyclohexanons erhalten (B. **30**, 1534).

1-**Methylcyclohexanol** entsteht auf kernsynthetischem Wege durch Einwirkung von 1,5-Dibrompentanmagnesium auf Essigester (s. S. 4) (C. 1907 II, 681).

3-**Methyl-6-propyl-**, 3-**Methyl-6-isobutyl-** und 3-**Methyl-6-isoamyl-cyclohexanol**, $Kp._{23}$ 112°, F. 69° und $Kp._{23}$ 137°, erhält man auf synthetischem Wege durch Erhitzen von 3-Methylcyclohexanon mit Natrium und Propyl-, Isobutyl- oder Isoamylalkohol auf ca. 220° (C. 1905 I, 872, 1100). **3,6,6-Trimethylcyclohexanol**, *Pulenol*, Kp. 188°, s. A. **329**, 87.

Hexahydrothymol und **Hexahydrocarvacrol** s. Menthol und Carvomenthol S. 477, 478.

Mehrwertige Ringalkohole entstehen 1. durch Reduction von Polyketocyclohexanen; 2. aus mehrwertigen Phenolen durch Reduction mit Wasserstoff und Ni (C. 1908 II, 240); 3. aus Cyclohexenen durch vorsichtige Oxydation mit MnO_4K oder durch Umwandlung der entsprechenden Halogenhydrine.

trans-Cyclohexan-1,2-diol, o-*Dioxyhexahydrobenzol* $C_6H_{10}[1,2](OH)_2$, F. 100°, Kp. 225°, wird ans Tetrahydrobenzol mit Kaliumpermanganat (A. **302**, 21), oder durch Reduction von Brenzcatechin erhalten. Das isomere cis-1,2-*Cyclohexandiol,* F. 104°, Kp. 236°, entsteht aus dem Jodhydrin, o-*Jodcyclohexanol* $C_6H_{10}J(OH)$, F. 42°, das aus Cyclohexen mit Jod und Quecksilberoxyd entsteht und mit Silberoxyd oder KOH zunächst das aethylenoxydartige Cyclohexenoxyd $C_6H_{10}{>}O$, Kp. 131°, liefert; das letztere verbindet sich mit Wasser zu dem cis-Cyclohexandiol, mit Bisulfit zu Cyclohexanolsulfonsäure $C_6H_{10}(OH)SO_3H$, mit Ammoniak zu o-Aminocyclohexanol $C_6H_{10}[1,2](NH_2)(OH)$, F. 66°, Kp. 219° (C. 1905 II, 1337).

1-Methylcyclohexan-1,2-diol, F. 67°, aus Δ^1-Methylcyclohexen; liefert beim Erwärmen mit Oxalsäure 1,2-Methylcyclohexanon.

4-Methylcyclohexen-1,2-oxyd, Kp. 146°, aus dem Chlorhydrin des Δ^3-Methylcyclohexens mit KOH (A. **336**, 310).

Cyclohexan-1,3-diol, F. 65°, durch Reduction von Resorcin mit Wasserstoff und Ni bei 130° (C. 1908 II, 240).

Chinit, *Cyclohexan-1,4-diol* $HOCH\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle CHOH$, cis-Form, F. 102°, trans-Form, F. 139°, bildet sich aus p-Diketohexamethylen (S. 440), wie 1892 A. v. Baeyer zeigte, bei der Behandlung mit Natriumamalgam unter Durchleiten von CO_2, sowie durch Reduction von Hydrochinon mit Wasserstoff und Nickel. Er schmeckt erst süss, dann bitter, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und wird durch Chromsäure zu Chinon oxydirt (B. **25**, 1038); durch Erwärmen mit 60procentiger Schwefelsäure wird er zum Teil zu einem Kohlenwasserstoff condensirt, der wahrscheinlich Phenylhexamethylen (S. 528) ist (B. **34**, 506). Der Chinit dient als Ausgangskörper zur Gewinnung der einfachen hydrirten Derivate des Benzols (B. **26**, 229); er liefert mit Jodwasserstoff das p-**Jodcyclohexanol** und p-**Dijodcyclohexan,** ersteres giebt bei der Reduction das Hexahydrophenol, letzteres das Hexahydrobenzol (S. 427). Das p-**Dibromcyclohexan** geht leicht in *Dihydrobenzol* (S. 431) über (B. **26**, 230). 2,5-**Dimethylchinit,** aus dem entsprechenden Diketon (B. **25**, 2122).

Phloroglucit, *Cyclohexan-1,3,5-triol* $HOCH\langle{}^{CH_2-CH(OH)}_{CH_2-CH(OH)}\rangle CH_2 + 2H_2O$, F. 184° (wasserfrei), entsteht aus Phloroglucin durch Reduction mit Natriumamalgam in annähernd neutral gehaltener Lösung (B. **27**, 357).

Cyclohexan-1,2,3-triol, α-Form F. 108°, β-Form F. 124°, aus Δ^2-Aethoxycyclohexen mit MnO_4K und Verseifen des entstehenden Aethoxycyclohexandiols mit conc. HBr (C. 1910 I, 2017).

Quercit, *Cyclohexanpentol* $CH_2\langle{}^{CH(OH)-CH(OH)}_{CH(OH)-CH(OH)}\rangle CH(OH)$, F. 235°, $[\alpha]_D = +24,16°$, findet sich in den Eicheln, deren wässeriger Auszug durch Vergährung mit Bierhefe von Glycosen befreit wird, ferner in reichlicher Menge (1,35 pct.) in den Blättern einer Palmenart *Chamaerops humilis* (C. 1908 I, 267). Der Quercit gährt nicht mit Hefe, er geht mit HJ-Säure in Benzol, Hexan, Phenol, Chinon und Hydrochinon (Prunier), durch Oxydation mit Salpetersäure in Schleimsäure und Trioxyglutarsäure über (vgl.

Bd. I); mit MnO_4K-Lösung liefert er neben Oxalsäure und Kohlensäure hauptsächlich Malonsäure (B. **29**, 1762). Ein linksdrehender Quercit, F. 174° (wasserfrei) $[\alpha]_D = -73{,}9°$, wurde in den Blättern von *Gymnema sylvestre* aufgefunden. Pentaacetylverb. F. 125° (C. 1904 II, 329).

Inosit, *Hexahydrohexaoxybenzol, Cyclohexanhexol* $C_6H_6(OH)_6$, kann theoretisch je nach der relativen Lagerung seiner Hydroxylgruppen in sieben inactiven, zwei activen und einer racemischen Form auftreten (vgl. Bd. I). Bekannt sind bisher mit Sicherheit nur eine inactive, die beiden activen und die racemische Modification.

i-Inosit, *Phaseomannit, Dambose* $C_6H_6(OH)_6 + 2H_2O$, F. 225° (wasserfrei), findet sich im Herzmuskel und im Harn bei übermässiger Wasserzufuhr, ferner in den unreifen Schnittbohnen, den Früchten von *Phaseolus vulgaris* und dem unreifen Samen der Gartenerbse. Beim Erhitzen mit HJ-Säure auf 170° bildet der i-Inosit: Phenol, Dijodphenol und Spuren von Benzol (Maquenne). Durch conc. Salpetersäure wird der i-Inosit in Di- und Tetraoxychinon (S. 226), sowie in Rhodizonsäure (S. 227) verwandelt (B. **20**, R. 478; **23**, R. 26; C. 1908 I, 269). Beim Erhitzen mit P_2O_5 liefert er ebenso wie die aliphatischen Zuckerarten Furfurol (C. 1908 I, 2152). **Dambonit** $C_6H_6(OH)_4(OCH_3)_2 + 3H_2O$ ist der Dimethylaether des i-Inosits und findet sich im Kautschuk von Gabon. **i-Inosithexaacetat,** F. 211°.

d-Inosit, F. 247°, $[\alpha]_D = +65°$, aus Pinit mit Jodwasserstoffsäure, verhält sich wie i-Inosit gegen Salpetersäure. **Pinit,** *Matezit* $C_6H_6(OH)_5(OCH_3)$, F. 186°, $[\alpha]_D = +65{,}51°$, findet sich im Safte von *Pinus lambertiana*, ferner im Kautschuk von der Liane *Mateza roritina* aus Madagaskar.

l-Inosit, F. 238°, $[\alpha]_D = -55°$, aus Quebrachit mit Jodwasserstoffsäure, verhält sich wie i-Inosit gegen Salpetersäure. **Quebrachit** $C_6H_6(OH)_5OCH_3$, F. 186°, $[\alpha]_D = -80°$, findet sich in der Quebrachorinde. **(d+l)-Inosit,** F. 253°.

Scyllit $C_6H_{12}O_6$, F. ca. 340°, wahrscheinlich ein zweiter inactiver Inosit, wurde von Staedeler 1856 entdeckt. Er findet sich in den Organen von verschiedenen Plagiostomen z. B. *Scyllium canicula*, am reichlichsten in den Nieren der Rochen und Haifische, aus denen er mittels seines schwerlöslichen Bleisalzes abgeschieden wird (B. **40**, 1821).

Cocosit $C_6H_{12}O_6$, F. 345—350°, aus den Blättern von *Cocos nucifera* und *Cocos plumosa*, ist in seinem Verhalten dem Inosit sehr ähnlich und wird wie dieser durch Wasserstoffsuperoxyd zu Rhodizonsäure oxydirt. Hexaacetylverb. F. ca. 300° (C. 1908 I, 267).

Anhang: Unter dem Namen **Phenose** $C_6H_6(OH)_6$ (?) ist eine amorphe, an der Luft zerfliessliche Substanz beschrieben worden, die süss schmeckt, Fehling'sche Lösung reducirt und nicht zu gähren vermag. Sie wurde durch Sodalösung aus dem Additionsproduct von 3ClOH an Benzol: $C_6H_6Cl_3(OH)_3$ erhalten (A. **136**, 323).

2b. Ringalkohole des Tetra- und Dihydrobenzols: Δ^3-Cyclohexenol,

Tetrahydrophenol $CH\left\langle\begin{matrix}CH-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}\right\rangle CHOH$, Kp. 163°, entsteht durch Destillation von p-Jodcyclohexanol (S. 434) mit Chinolin.

Δ^2-Cyclohexenolmethyl- und -aethylaether C_6H_9OAlk, Kp. 139° und 154°, entstehen aus dem Methyl- bez. Aethyl-jodhydrin des Cyclohexens, den Einwirkungsproducten von Jod und HgO auf eine alkoholische Lösung von Cyclohexen, durch Kochen mit alkoholischem Kali. Aus den zugehörigen Dibromiden erhält man durch Verseifen und Reduction mit Zinkstaub und Alkohol das **Δ^2-Cyclohexenol** $CH_2\left\langle\begin{matrix}CH=CH\\CH_2-CH_2\end{matrix}\right\rangle CHOH$, Kp. 165° u. Z.,

Urethan, F. 108° (C. 1905 II, 1339). Δ^1-Cyclohexenolacetat, Kp. 180° bis 182°, entsteht durch Erhitzen von Cyclohexanon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (B. **41**, 564).

Eine Anzahl von Δ^2-Cyclohexenolen sind durch Reduction der 3-Alkyl-Δ^2-cyclohexenone (S. 442) erhalten worden z. B. 3-**Methyl-Δ^2-cyclohexenol**, Kp. 176° (A. **289**, 131).

Dihydrocuminalkohol $C_9H_{13}.CH_2OH$, $Kp._5$ 93°, ist im Gingergras- und Krauseminzöl aufgefunden (B. **44**, 460). Er entsteht ferner aus dem β-Phellandrenglycol (S. 475) beim Erwärmen mit verd. SO_4H_2.

2c. Extracyclische hydroaromatische Alkohole sind 1. durch Umsetzung der Cyclohexylmagnesiumhalogenide mit Aldehyden und Ketonen, 2. aus den Cyclohexancarbonsäureestern und extracyclischen hydroaromatischen Ketonen durch Reduction oder durch Einwirkung von Alkylmagnesiumhalogeniden, 3. durch Oxydation der Alkylidencyclohexane mit verd. Permanganatlösung erhalten worden.

Cyclohexylcarbinol . . .	$C_6H_{11}.CH_2OH$	Kp. 181°	D_0 0,944	C. 1904 II, 704.
Cyclohexylmethylcarbinol .	$C_6H_{11}.CH(OH)CH_3$	» 189°	D_0 0,946	C. 1907 I, 1695.
Cyclohexyldimethylcarbinol	$C_6H_{11}C(OH)(CH_3)_2$	$Kp._{20}$ 96°	D_0 0,938	B. **40**, 4165.
β-**Cyclohexylaethylalkohol** .	$C_6H_{11}CH_2.CH_2OH$	Kp. 206°		B. **41**, 2628.

1-**Methylcyclohexan**-1,7-**diol** $C_6H_{10}(OH).CH_2OH$, F. 77°, durch Oxydation des Methylencyclohexans mit MnO_4K; liefert mit Säuren Hexahydrobenzaldehyd (A. **347**, 331).

1-**Isopropylcyclohexan**-1,7-**diol** $C_6H_{10}(OH).C(OH)(CH_3)_2$, F. 83°, aus 1,1-Cyclohexanolcarbonsäureester und CH_3MgJ; giebt beim Erwärmen mit verd. SO_4H_2 unter Pinakolinumlagerung 1-Methyl-1-acetylcyclohexan (C. 1910 II, 466).

2d. Schwefelhaltige Abkömmlinge der hydroaromatischen Alkohole. **Cyclohexylmercaptan**, *Hexahydrothiophenol* $C_6H_{11}SH$, Kp. 158—160°, farbloses, stark lichtbrechendes Oel von durchdringendem Mercaptangeruch, entsteht in sehr geringer Menge durch Umsetzung der Halogencyclohexane mit KSH, leichter durch Spaltung des Cyclohexylxanthogensäureesters $C_6H_{11}S.CSOC_2H_5$, $Kp._{16}$ 152°, mit Ammoniak. Man stellt es dar durch Einwirkung von S auf Cyclohexylmagnesiumchlorid (C. 1910 I, 1830), oder durch Reduction des Cyclohexansulfosäurechlorids, $Kp._{15}$ 127°, mit Zinn und HCl. Liefert ein schwerlösliches Quecksilbersalz. **Cyclohexylmethylsulfid** $C_6H_{11}S.CH_3$, Kp. 180°, aus dem Na-Salz mit JCH_3. **Dicyclohexyldisulfid** $(C_6H_{11})_2S_2$, Kp. 288°, aus dem Na-Salz mit Jod (B. **39**, 392; **40**, 2220).

3a. Ringamine der hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe entstehen 1. durch Reduction der Nitrohexahydrobenzole mit Zink oder Zinn und Salzsäure oder der Oxime der entsprechenden Ketone mit Natrium in alkoholischer Lösung; m-Diamine sind besonders auch durch Reduction der Hydroxylaminooxime, der Additionsproducte von Hydroxylamin an Cyclohexenonoxime (S. 442) darstellbar; 2. durch Reduction der Aniline mit Ni und Wasserstoff (C. 1904 I, 884; B. **41**, 991); 3. durch Erhitzen der Cyclohexanone mit Ammoniumformiat oder den Formiaten organischer Basen (A. **343**, 54); 4. aus den Cyclohexancarbonsäureamiden durch Abbau mit Brom und Alkali (B. **40**, 2061).

Amidocyclohexan, *Cyclohexylamin* $C_6H_{11}NH_2$, starke Base, Kp. 134°, riecht ähnlich wie Coniin; es ist wenig löslich in Wasser. Es wird aus Cyclohexanonoxim (S. 439) oder aus dem Nitrohexamethylen $C_6H_{11}NO_2$, Kp. 206°, dargestellt. Leitet man Anilindämpfe mit Wasserstoff bei 190°

über reducirtes Nickel, so entsteht neben Cyclohexylamin Cyclohexylanilin $C_6H_{11}NHC_6H_5$, $Kp._{30}$ 71°, und Dicyclohexylamin $(C_6H_{11})_2NH$, $Kp._{30}$ 145° (C. 1904 I, 884). Acetamidocyclohexan, F. 104°. Benzoylverb. F. 147°, wird auch durch Umlagerung des α-Hexahydrobenzophenonoxims (s. d.) erhalten (B. **30**, 2863). Phenylharnstoffabk. F. 180°. Phenylthioharnstoffabk. F. 147° (A. **302**, 22). **Cyclohexylmethyl-, -aethyl- und -dimethylamin**, Kp. 145°, 164° und 165°, entstehen durch Hydrirung der Alkylaniline mit Wasserstoff und Ni (C. 1904 II, 105).

1,1-**Amidomethylcyclohexan** $C_6H_{10}(CH_3)NH_2$, Kp. 143°, aus 1,1-Nitromethylcyclohexan, $Kp._{40}$ 110°, und nach Bildungsweise 4 (C. 1910 II, 1377). Benzoylverb., F. 101°.

1,2-**Amidomethylcyclohexan**, Kp. 150°, Benzoylverb. F. 147°.

1,3-**Amidomethylcyclohexan**, Kp. 152°, Benzoylverb. F. 163°, aus Methylcyclohexanonoxim und aus 1,3-Nitromethylcyclohexan, $Kp._{40}$ 120°, durch Reduction erhalten, wird durch Behandlung seiner Bromylverbindung mit Silberoxyd in **Methylcyclohexylhydrazin** $C_6H_{10}(CH_3)NHNH_2$ übergeführt (C. 1900 I, 653).

1.4-**Amidomethylcyclohexan**, Kp. 151°, Benzoylverb. F. 181°.

o-**Diamidocyclohexan** $C_6H_{10}[1,2](NH_2)_2$, Kp. 183—185°, entsteht aus dem Amid der Hexahydroanthranilsäure (S. 451) durch Behandlung mit unterbromigsaurem Alkali und darauf mit Salzsäure; mit Benzaldehyden vereinigt es sich gleich den aromatischen o-Diaminen zu Aldehydinen (S. 117) (A. **295**, 187).

m-**Diamidocyclohexan**, Kp. 193°, riecht wie Aethylidendiamin, löst sich in Wasser; durch salpetrige Säure zerfällt es in Stickstoff und Dihydrobenzol (A. **278**, 39; J. pr. Ch. [2] **80**, 503). Diacetverbindung F. 256°.

p-**Diamidocyclohexan**, flüssig (B. **27**, 1449).

m-**Diamidohexahydrotoluol** $C_6H_9[1,3,3](CH_3)(NH_2)_2$, $Kp._{17}$ 85—89°, m-**Diamidohexahydroxylol**, $Kp._{27}$ 103—105°, m-**Diamidohexahydro-m-cymol**, $Kp._{10}$ 103—105°, aus den entsprechenden Hydroxylaminooximen, gem-**Dimethyl-3,5-diamidocyclohexan**, $Kp._{10}$ 103—105° (A. **328**, 105). Vgl. auch die bei den Terpenen abgehandelten Ringamine der Terpan- und Menthangruppe.

3b. Extracyclische hydroaromatische Amine. **Cyclohexylmethylamin**, *Hexahydrobenzylamin* $C_6H_{11}.CH_2NH_2$, Kp. 163°, Benzoylverb. F. 108°, aus Cyclohexylacetamid mit Kaliumhypobromit, sowie durch Reduction von Hexahydrobenzonitril (A. **353**, 298). Mit salpetriger Säure geht es z. T. unter Ringerweiterung in Suberylalkohol (S. 23) über (A. **353**, 326).

β-**Cyclohexylaethylamin** $C_6H_{11}.CH_2.CH_2NH_2$, Kp. 188°, entsteht durch Reduction von Cyclohexylacetonitril (A. **353**, 297).

4. Ringketone der hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe.

a) Ringketone von Hexahydrobenzolen. Dieselben gehören zu den am leichtesten zugänglichen hydroaromatischen Substanzen, die als Ausgangsmaterial zur Darstellung zahlreicher anderer Verbindungen gedient haben, und daher besonders eingehend untersucht sind.

Darstellungsmethoden: 1. Durch Oxydation der entsprechenden Cyclohexanole mit Chromsäure, oder durch Ueberleiten ihrer Dämpfe über fein verteiltes metallisches Kupfer bei 300° (C. 1903 I, 1212). 2. Aus den Cyclohexenglycolen mit verd. Säuren. Kernsynthetisch 3. aus Pimelinsäure und deren Alkylsubstitutionsproducten durch Destillation ihrer Ca-Salze oder Anhydride (S. 6 und C. 1907 II, 685). 4. Aus den synthetisch

erhältlichen Cyclohexanoncarbonsäureestern und deren Alkylirungsproducten durch Verseifung und CO_2-Abspaltung. 5. Durch Einwirkung von $NaNH_2$ und Halogenalkyl auf 1,3-Methylcyclohexanon kann ein in Nachbarschaft zum CO befindliches H-Atom durch Alkyl ersetzt werden (C. 1905 I, 605). 6. Eine Anzahl von 1,2-Alkylcyclohexanonen sind aus der Mg-Verbindung des 1,2-Chlorcyclohexanons durch Umsetzung mit Halogenalkylen erhalten worden (C. 1906 II, 126).

Verhalten: 1. Die Cyclohexanone vereinigen sich, wie die aliph. Ketone mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin, Semicarbazid, Blausäure etc., manche auch mit Natriumbisulfit. 2. Durch Reduction mit Na und feuchtem Aether entstehen Cyclohexanole. 3. Durch Einwirkung von Natriumaethylat oder gasförmiger HCl erleiden sie ähnlich wie das Aceton eine Selbstcondensation unter Zusammentritt von zwei oder drei Molecülen unter Abspaltung von Wasser (vgl. Cyclohexanon). 4. Mit Benzaldehyd condensiren sich die Cyclohexanone mit ein oder zwei zur CO-Gruppe benachbarten Methylenen zu characteristischen Mono- und Dibenzalverbindungen (C. 1908 I, 638). 5. Mit Essigester und Natrium vereinigen sich die Cyclohexanone zu 1,2-Acetylcyclohexanonen, mit Oxalester und Natriumaethylat zu 1,2-Cyclohexanonoxalestern (A. **348**, 91), mit $NaNH_2$ und CO_2 zu 1,2-Cyclohexanoncarbonsäuren (C. 1910 II, 1378). 6. Mit PCl_5 entstehen zunächst unbeständige Dichloride, welche sofort unter Abspaltung von HCl und Bildung von Chlorcyclohexenen zerfallen. 7. Durch MnO_4K oder NO_3H werden die Cyclohexanone mit der Gruppirung $-CO.CH_2-$ glatt zu Adipinsäuren oxydirt. 8. Durch Einwirkung von Caro'scher Säure sind einige zu ε-Lactonen aufgespalten worden (B. **33**, 858). 9. Die Cyclohexanonoxime werden durch conc. SO_4H_2 oder PCl_5 in ε-Lactame, durch P_2O_5 unter Ringöffnung in Nitrile ungesättigter Fettsäuren umgewandelt (A. **312**, 173; **346**, 266). 10. Durch Einwirkung des Sonnenlichts bei Gegenwart von Wasser werden die Cyclohexanone z. T. zu gesättigten Fettsäuren und den entsprechenden ungesättigten Aldehyden aufgespalten (B. **41**, 1071).

	Kp.	D.	
Cyclohexanon	155,4°	0,9471 (22°)	
2-**Methylcyclohexanon**. . . .	163°	0,9246 (18°)	C. 1905 I, 742.
3-**Methylcyclohexanon**. . . .	168°	0,9111 (18°)	C. 1905 I, 742.
4-**Methylcyclohexanon**. . . .	169°	0,9332 (0°)	C. 1905 I, 742.
2,2-**Dimethylcyclohexanon** . . .	170°	0,9141 (20°)	A. **376**, 159.
3,3-**Dimethylcyclohexanon** . . .	174°		C. 1907 I, 964.
3,4-**Dimethylcyclohexanon** . . .	187°		C. 1906 I, 1248.
2,6-**Dimethylcyclohexanon** . . .	175°		B. **27**, 594.
2,4-**Dimethylcyclohexanon** . . .	176,5°	0,9124 (16°)	C. 1906 I, 1248.
3,5-**Dimethylcyclohexanon** . . .	182°	0,8994 (17°)	A. **297**, 163.
2,5-**Dimethylcyclohexanon** . . .	176°	0,9083 (13°)	C. 1906 I, 1248. A. **357**, 202.

Cyclohexanon, *Pimelinketon*, *Ketohexamethylen* $CO\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle CH_2$, pfeffermünzartig riechendes Oel, entsteht 1. durch Oxydation von Cyclohexanol (S. 433); 2. durch Reduction von Phenol unter Anwendung von Wechselströmen; 3. durch Destillation von n-pimelinsaurem Calcium oder Pimelinsäureanhydrid (Bd. I); 4. durch Einwirkung von CO_2 auf 1,5-Dibrompentanmagnesium (S. 4 und C. 1907 II, 681); 5. aus Nitrohexamethylen (S. 436) durch Behandlung mit Eisessig und Zinkstaub (A. **302**, 18). Durch

Reduction geht es in *Cyclohexanol* (S. 433), durch Oxydation mit Salpetersäure (D. 1,2) oder MnO_4K in *Adipinsäure* über (B. **39**, 2202; C. 1905 I, 1243). Durch Natriumaethylat oder HCl werden zwei oder drei Molecüle des Cyclohexanons condensirt unter Bildung von Cyclohexylidencyclohexanon $(C_6H_8O):(C_6H_{10})$, Dicyclohexylidencyclohexanon $(C_6H_{10}):(C_6H_6O):(C_6H_{10})$, Kp. 214—217° und Dodekahydrotriphenylen (s. d.) (B. **40**, 153). Durch Belichten einer wässerig-alkoholischen Lösung von Cyclohexanon entsteht Capronsäure und Δ^5-Hexenaldehyd. Cyclohexanonoxim wird durch conc. Schwefelsäure in ε-Caprolactam umgelagert (s. Bd. I). Phenylhydrazon, F. 74—77°, geht durch Mineralsäuren unter NH_3-Abspaltung in Tetrahydrocarbazol (s. d.) über (A. **278**, 100). Mit Benzaldehyd condensirt sich das Cyclohexanon zu einer Mono- und einer Dibenzylidenverbindung $C_6H_5CH:(C_6H_8O)$, F. 53° (B. **40**, 71) und $C_6H_5CH:(C_6H_6O):CHC_6H_5$, F. 117°. Unter besonderen Bedingungen konnte auch das als Zwischenproduct auftretende Mono- und Dialdol, F. 102° und 162°, festgehalten werden (C. 1908 I, 638). Mit salpetriger Säure entsteht Diisonitrosocyclohexanon $HON:(C_6H_6O):NOH$, F. 200° u. Z. (C. 1909 II, 1549). Durch Chlor und Brom wird Cyclohexanon leicht substituirt unter Bildung von 1,2-Chlor- bez. 1,2-Bromcyclohexanon, $Kp._{10}$ 82° und $Kp._{14}$ 89°. Mit überschüssigem Brom entsteht ein Tetrabromid, F. 120°, das beim Erhitzen unter HBr-Abspaltung in 2,6-Dibromphenol übergeht (A. **343**, 40; J. pr. Ch. [2] **80**, 487).

3-**Methylcyclohexanon** $CO\langle{}^{CH_2-CH(CH_3)}_{CH_2\text{———}CH_2}\rangle CH_2$ ist in optisch activer rechtsdrehender Form $[\alpha]_D = +12{,}5^0$ durch Spaltung des natürlich vorkommenden Pulegons (S. 487) erhalten worden (B. **30**, 23; J. pr. Ch. [2] **61**, 477). Es ist das am leichtesten zugängliche hydroaromatische Keton. Bei der Oxydation mit NO_3H entstehen nebeneinander α- und β-*Methyladipinsäure* (A. **336**, 299). Sein Oxim, F. 44° (A. **332**, 337) wird durch conc. SO_4H_2 in ein Gemisch von β- und δ-*Methyl-ε-caprolactam* umgelagert (A. **346**, 253). Ueber seine Umwandlung in m-Kresol s. B. **32**, 3338. Aus dem 3-Methylcyclohexanon sind durch Einwirkung von $NaNH_2$ und Jodalkyl 1-**Methyl-4-aethyl-**, 1-**Methyl-4-propylcyclohexanon**, $Kp._{18}$ 84° und 98°, und zahlreiche homologe Cyclohexanone dargestellt, vgl. die Synthese des Menthons S. 484.

2,2-**Dimethylcyclohexanon** entsteht durch Pinakolinumlagerung und gleichzeitiger Ringerweiterung aus dem 1-Isopropylcyclopentan-1,6-diol S. 16.

3,5,5-**Trimethylcyclohexanon**, *Dihydroisoacetophoron*, Kp. 189°, ist aus Dihydroisoacetophorol, dem Reductionsproducte von Isoacetophoron (S. 443), durch Oxydation mit Chromsäuremischung erhalten worden. Umlagerung der Oxime s. A. **346**, 256. 2,4,4-**Trimethylcyclohexanon**, Kp. 191°, aus dem 2,4,4-Trimethylcyclohexenon (S. 444; A. **324**, 97). 3,6,6-**Trimethylcyclohexanon**, s. Pulenon (S. 487).

Ringketole: 1,2-**Cyclohexanolon** $CO\langle{}^{CH(OH).CH_2}_{CH_2 - - CH_2}\rangle CH_2$, F. 113°, sublimirt sehr leicht, entsteht aus 1,2-Chlorcyclohexanon (s. o.) mit Alkalien; liefert bei der Oxydation mit MnO_4K Adipinsäure (C. 1906 II, 125; J. pr. Ch. [2] **80**, 488). **Methyl-1,2-cyclohexanolon** $CH_3C_6H_8O(OH)$, $Kp._{12}$ 86°, aus Methylbromcyclohexanon (B. **35**, 2695). 3-**Methyl-1,2,3-cyclohexanondiol** $CH_3C_6H_7O(OH)_2$, F. 65°, entsteht aus dem synthetischen Methylcyclohexenon (S. 442), sowie auch aus $\Delta^{1,3}$-Dihydrotoluol (S. 432) durch Oxydation mit MnO_4K; es liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Methylcyclohexandion (B. **35**, 1176). 1,3-Cyclohexanolone sind als Zwischenproducte anzunehmen bei der Bildung der Cyclohexenone aus 1,5-Diketonen der Formel

$C\langle{C-COCH_3 \atop C-COCH_3}$, welch letztere vielleicht z. T. bereits nach dem Schema $C\langle{C-CO—\!\!>CH_2 \atop C-C(OH)\!<\!-CH_2}$ zu formuliren sind (vgl. S. 442) (A. **323**, 83; B. **36**, 2118).

Diketohexamethylene, Cyclohexandione: Die Theorie lässt drei isomere Diketohexamethylene voraussehen, von denen zwei, das 1,3- und 1,4-Diketohexamethylen, bekannt sind, während von dem o-Diketohexamethylen bisher nur ein Methylderivat, das **1-Methyl-2,3-diketohexamethylen** $CH_3.C_6H_7O_2$, F. 65°, dargestellt ist; es entsteht aus Methylcyclohexanondiol (s. o. S. 439) durch Wasserabspaltung, riecht stark chinonartig (B. **35**, 1178).

1,3-**Cyclohexandion, Dihydroresorcin**, m-*Diketohexamethylen* $CO\langle{CH_2—CO \atop CH_2—CH_2}\rangle CH_2$ oder $CO\langle{CH{=}C(OH) \atop CH_2—CH_2}\rangle CH_2$, F. 104—106° u. Z., hat den Character einer schwachen Säure und ist demnach vielleicht als ein ringförmiger ungesättigter Ketonalkohol aufzufassen; es entsteht durch Eintragen von reinem Natriumamalgam in eine kochende wässerige Resorcinlösung unter Einleiten von CO_2; synthetisch wird es durch Condensation von γ-Acetylbuttersäureester mit Natriumaethylat gewonnen (S. 45). Das Dihydroresorcin ist in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht, in Aether schwer löslich. Es reagirt sauer, zersetzt Alkali- und Erdalkalicarbonate und ist durch Alkohol und Salzsäure direct esterificirbar, andererseits giebt es ein Dioxim $C_6H_8(NOH)_2 + 2H_2O$, F. 154—157° (wasserfrei), das durch Reduction m-Diamidohexamethylen liefert. Durch Addition von Blausäure entsteht aus Dihydroresorcin das m-Dioxyhexahydroisophtalsäurenitril (S. 460) (A. **278**, 20; **308**, 184). PCl_3 erzeugt Chlorketotetrahydrobenzol C_6H_7OCl, $Kp._{24}$ 104°, PCl_5 dagegen Dichlordihydrobenzol $C_6H_6Cl_2$, $Kp._{29}$ 89° (C. 1903 I, 1352); mit Brom entsteht 2-Bromhydroresorcin $C_6H_7O_2Br$. Durch Behandlung mit NaOBr oder Chlorkalk wird Hydroresorcin in Glutarsäure und Chloroform zerlegt (A. **322**, 245), durch Erhitzen mit Barytwasser auf 150—160° wird es zu Acetylbuttersäure gespalten (A. **294**, 269).

Wie das Dihydroresorcin aus γ-Acetylbuttersäureester (s. o.), so entstehen Homologe des Dihydroresorcins durch Condensation ähnlicher δ-Ketoncarbonsäureester, die man durch Anlagerung von Natriummalonester an α,β-ungesättigte Ketone oder Alkylidenacetessigester, oder von Natriumacetessigester an α,β-ungesättigte Säureester erhält. So entsteht aus dem Condensationsproduct von Aethylidenacetessigester und Malonsäureester mittelst Natriumaethylat, Verseifung und CO_2-Abspaltung: **Methyldihydroresorcin**, F. 126° (A. **289**, 137; **294**, 253):

$$\begin{matrix} & CH_3 & \\ CO_2RCH.\dot{C}H.CHCO_2R \\ \dot{C}O.CH_3\;\dot{C}O_2R \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} & CH_3 & \\ CO_2RCH.\dot{C}H.CHCO_2R \\ \dot{C}O.CH_2.\dot{C}O \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} & CH_3 & \\ CH_2.\dot{C}H.CH_2 \\ \dot{C}O.CH_2.\dot{C}O \end{matrix}$$

Isopropyldihydroresorcin $(CH_3)_2CH.C_6H_7O_2$, F. 82° (C. 1902 II, 115). **Phenyldihydroresorcin** $(C_6H_5)C_6H_7O_2$, F. 184° u. Z. 1,2-**Diphenyldihydroresorcin**, F. 160°, aus Phenylessigester, Benzalaceton und Natriumaethylat (B. **42**, 4498). **Cinnamenyldihydroresorcin** $(C_6H_5CH{:}CH)C_6H_7O_2$ aus Cinnamylidenaceton und Na-Malonester, giebt mit Chlorkalk Cinnamenylglutarsäure (S. 423 u. A. **345**, 206). **Dimethyldihydroresorcin** $(CH_3)_2C{:}[CH_2CO]_2{:}CH_2$, F. 150°, aus Mesityloxyd und Natriummalonsäureester, giebt mit NaOBr oder Chlorkalk β,β-Dimethylglutarsäure (A. **368**, 135). Halogenderivate des Dimethyldihydroresorcins s. A. **322**, 239. Umwandlung des Dimethyldihydroresorcins in gem. Dimethyldi- und -tetrahydrobenzol s. C. 1908 I, 1779. **Trimethyldihydroresorcin**, F. 100° (C. 1900 I, 1069; 1901 I, 567).

Die homologen Dihydroresorcine reagiren gleich dem einfachen Dihydroresorcin sowohl als Diketone als auch als ungesättigte Oxyketone.

1,4-**Cyclohexandion**, *Tetrahydrochinon*, p-*Diketohexamethylen* $CO\langle{CH_2-CH_2 \atop CH_2-CH_2}\rangle CO$, F. 78°, entsteht aus Succinylobernsteinsäureester durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung mit conc. Schwefelsäure (Baeyer, vgl. S. 425) oder Kochen mit wässerig-alkoholischer Salzsäure; beim Erhitzen des Succinylobernsteinsäureesters mit Methyl- oder Aethylalkohol auf 200° entstehen Acetale des p-Diketohexamethylens: Methylacetal, F. 81°, Aethylacetal, F. 89° (B. **34**, 1344). In geringer Menge entsteht das p-Diketohexamethylen auch bei der Destillation von Calciumsuccinat. Es verbindet sich mit Natriumbisulfit und liefert ein Dioxim, F. 192°; letzteres wird durch Chlor in p-Dichlordinitrosohexamethylen $(ON)CCl(CH_2.CH_2)_2CCl(NO)$ umgewandelt, tiefblaue Krystalle, F. 108°, die durch Behandlung mit Eisessig-Salzsäure in eine farblose, bei 128—130° u. Z. schmelzende Modification übergeht (B. **35**, 3101). Mit Benzaldehyd und HCl vereinigt sich das p-Diketohexamethylen zu Benzylhydrochinon (B. **37**, 3486). Durch Reduction giebt es *Chinit* (S. 434); vgl. auch α-Dioxyhexahydroterephtalsäure (S. 460).

p-**Dimethyl**-p-**diketohexamethylen**, 2,5-*Dimethyl*-1,4-*cyclohexandion*, F. 93°, aus p-Dimethylsuccinylobernsteinsäureester (B. **25**, 2122).

Cyclohexantrione. Das Phloroglucin liefert Abkömmlinge, die sich von der Formel des 1,3,5-Trioxybenzols und solche, die sich von der Formel des 1,3,5-Triketohexamethylens ableiten. Es wurde im Anschluss an das Pyrogallol und Oxyhydrochinon (S. 216, 219) abgehandelt, ebenso die Hexaalkylabkömmlinge des Phloroglucins.

Hexaketohexamethylen ist wahrscheinlich das bei den Chinonen beschriebene Trichinoyl $C_6O_6 + 8H_2O$ (S. 227).

Halogensubstituirte Ringketone des Hexahydrobenzols entstehen durch andauernde Einwirkung von Chlor und Brom auf Phenole, Chinone und Oxychinone. Mehrere der Ketochloride lassen sich leicht in halogensubstituirte Ketopentenderivate umwandeln, und in hochgechlorte Fettkörper: Ketone, Ketonsäuren und Fettsäuren aufspalten (S. 47, 49).

Heptachlorresorcin, *Heptachlor*-1,3-*cyclohexandion* $CO\langle{CCl_2-CO \atop CH_2-CHCl}\rangle CH_2$, F. 50°, Kp.$_{25}$ 170°, aus Resorcin (S. 211) und Chlor in Chloroform (B. **24**, 912). Aufspaltung s. S. 48.

Chinontetrabromid, 2,3,5,6-*Tetrabromcyclohexandion* $CO\langle{CHBr.CHBr \atop CHBr.CHBr}\rangle CO$ (S. 222). **Hexachlortriketo**-R-**hexylen**, *Hexachlor*-1,3,5-*cyclohexantrion* $CO\langle{CCl_2-CO \atop CCl_2-CO}\rangle CCl_2$, F. 48°, Kp. 268°, aus Phloroglucin mit Chlor in Chloroform (B. **22**, 1473); Aufspaltung s. S. 49.

Pentabromdiketooxycyclohexenol $CO\langle{CBr_2-C(OH) \atop CBr_2-CO}\rangle CBr + H_2O$, F. 119° u. Zers. Es entsteht aus Phloroglucin mit Brom in Wasser, bildet bernsteingelbe Krystalle und ist eine starke Säure.

Hexabromtriketocyclohexan $C_6Br_6O_3$, F. 147° (B. **23**, 1729).

Tri- und **Tetrachlortetraketocyclohexan** $CO\langle{CO-CCl_2 \atop CCl_2-CO}\rangle CO$ entstehen aus Chloranilsäure und Chlor. Die entsprechenden Bromverbindungen werden aus Bromanilsäure erhalten (B. **25**, 845).

b) Ringketone von Tetrahydrobenzolen entstehen synthetisch, indem man den Acetessigester, Acetondicarbonsäureester u. ähnl. Verb. mit Aldehydjodiden, wie Methylenjodid, oder mit Aldehyden in Gegenwart kleiner

Mengen von Basen wie Diaethylamin oder Piperidin zu 1,5-Diketoncarbonsäureestern, wie Methylen-, Aethyliden-, Isobutylidendiacetessigester, Methylenbisacetondicarbonsäureester condensirt. Behandelt man letztere, die z. T. wahrscheinlich bereits cyclische Structur besitzen und als Cyclohexanolondicarbonsäureester aufzufassen sind (S. 386, 440, u. A. **332**, 22), mit etwas Salzsäure in Aether, so gehen sie unter Abspaltung von Wasser in Carbonsäureester von Δ^2-Cyclohexenonen und dann durch Behandlung mit Alkalien oder verd. Säuren durch Verseifung und Abspaltung von CO_2 in diese Ketone selbst über (A. **289**, 131):

```
RCO2CH.CO.CH3      RCO2.CH.C(OH)CH3      RCO2.CH–C.CH3   CH2–CH.CH3
     |                   |    |                |    ||      |    ||
    CH2        oder     CH2  CH2   –H2O→      CH2  CH  →  CH2   CH
     |                   |    |                |    |       |    |
RCO2CH.CO.CH3      RCO2.CH.CO            RCO2CH–CO       CH2–CO
```

Aus Acetylaceton mit Aldehyden entstehen δ_2-Tetraketone $(CH_3COCH)_2CHR(CHCOCH_3)_2$, welche durch zweimalige Ringcondensation *dicyclische* Systeme zu liefern vermögen, deren Structur noch sicherer Feststellung bedarf (B. **36**, 2136).

Auch aus den Nitrosochloriden einiger Cyclohexene sind durch Abspaltung von HCl mittels Natriummethylat oder Natriumacetat und Eisessig, und Spaltung der entstehenden Oxime mit Oxalsäure oder Phtalsäureanhydrid Δ^2-Cyclohexenone bereitet worden.

Bei der Reduction mit Natrium und Alkohol erhält man aus den Δ^2-Cyclohexenonen die gesättigten Cyclohexanole (S. 433), reducirt man aber mit Natriumamalgam in saurer Lösung, so entstehen unter Zusammentritt zweier Mol. Abkömmlinge des *Diketoperhydrodiphenyls*: aus 3-Methyl-Δ^2-cyclohexenon bildet sich $CH_2\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CO\,-\,CH_2}\rangle C(CH_3).C(CH_3)\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CO}\rangle CH_2$. Bei der Einwirkung von 2 Mol. Hydroxylamin bilden sich durch Addition von Hydroxylamin an die primär entstehenden Ketoxime: *Hydroxylaminooxime:* aus 3-Methyl-Δ^2-cyclohexenon entsteht 3-Methyl-3-hydroxylaminocyclohexanonoxim (B. **32**, 1315).

Δ^2-Cyclohexenon $CO\langle{}^{CH=CH}_{CH_2-CH_2}\rangle CH_2$, Kp.$_{14}$ 63°, aus 1,2-Chlor- bez. Bromcyclohexanon (S. 439) beim Kochen mit Anilin oder aus 1,2-Cyclohexanolon mit wasserfreier Oxalsäure. Sein unbeständiges Dibromid geht durch HBr-Abspaltung leicht in Phenol über. Das Oxim, F. 75°, liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Anilin. Oxaminoxim, F. 50° (J. pr. Ch. [2] **80**, 487).

3-Methyl-Δ^2-cyclohexenon $CO\langle{}^{CH=C(CH_3)}_{CH_2\quad CH_2}\rangle CH_2$, Kp. 200°, bildet eine leichte, angenehm riechende Flüssigkeit. Sein Bromadditionsproduct zerfällt von selbst in BrH und m-Kresol. Es scheint in zwei isomeren Formen, einer mit Wasser mischbaren, und einer schwer löslichen zu existiren, die sich chemisch völlig gleich verhalten, und beide durch MnO_4K zu γ-Acetylbuttersäure oxydirt werden (B. **40**, 2482). Oxim, F. 89°, liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid: m-Toluidin (A. **322**, 382); Hydroxylaminooxim, F. 84°, giebt durch Oxydation mit HgO ein Nitrosooxim. Durch Erwärmen mit conc. Kalilauge wird das 3-Methyl-Δ^2-cyclohexenon in ein aldolartiges Polymerisationsproduct, F. 113°, verwandelt (B. **32**, 423; A. **297**, 142). Mit Na-Acetessigester vereinigt es sich zu einem 1,5-Diketoncarbonsäureester, der durch Ringcondensation in einen *bicyclischen* Ketonalkohol übergeht (B. **37**, 1671).

2-Methyl-Δ²-cyclohexenon $CO\langle{}^{C(CH_3)=CH}_{CH_2-CH_2}\rangle CH_2$, Kp. 179°, aus dem Nitrosochlorid des Δ¹-Methylcyclohexens (A. **359**, 303).

4-Isopropyl-Δ²-cyclohexenon $CO\langle{}^{CH=CH}_{CH_2-CH_2}\rangle CH.C_3H_7$, $Kp._{12}$ 94°, Semicarbazon, F. 185°, entsteht durch Erwärmen von Sabinaketon (S. 490) und Nopinon (S. 499) mit verd. SO_4H_2, sowie bei der Autoxydation des β-Phellandrens (S. 475). Es polymerisirt sich, namentlich bei Gegenwart von Alkali ausserordentlich leicht. Mit CH_3MgJ entsteht, unter gleichzeitiger Abspaltung von H_2O, α-Phellandren (S. 474) (A. **359**, 270).

4-Isopropyl-Δ³-cyclohexenon $CO\langle{}^{CH_2-CH}_{CH_2-CH_2}\rangle C.C_3H_7$, $Kp._{12}$ 95°, Semicarbazon, F. 170°, bildet sich aus dem HCl-Additionsproduct des Sabinaketons (S. 490) beim Erwärmen mit Dimethylanilin; durch Mineralsäuren wird es in das isomere Δ²-Keton umgelagert. Mit CH_3MgJ liefert es Terpinenol-1 (S. 482) (A. **362**, 280).

1,4-Isopropylidencyclohexanon $CO\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle C:C\langle{}^{CH_3}_{CH_3}$, Kp. 220°, Semicarbazon, F. 200°, aus dem entsprechenden Carbonsäureester (S. 457) (C. 1907 II, 1975). **1,4-Isopropenylcyclohexanon** $CO\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle CH.C\langle{}^{CH_2}_{CH_3}$, $Kp._{300}$ 185° (C. 1904 II, 331).

3,5-Dimethyl-Δ²-cyclohexenon, Kp. 211°. Sein Dibromid geht leicht in s-Xylenol (S. 186) über (A. **281**, 121). Oxim, F. 68—74°, wird durch Erhitzen mit Salzsäure in s-Xylidin umgelagert (A. **322**, 381).

5,5-Dimethyl-Δ²-cyclohexenon, $Kp._{32}$ 88,5°, aus Dimethylchlorcyclohexenon, dem Einwirkungsproduct von PCl_3 auf Dimethyldihydroresorcin (S. 440), durch Reduction mit Zinkfeile. Giebt mit MnO_4K α-Oxy-β,β-dimethylglutarsäure und as-Dimethylbernsteinsäure (C. 1907 I, 1039).

3,5,5,-Trimethyl-Δ²-cyclohexenon, Isoacetophoron, *Isophoron* $C_9H_{14}O = CO\langle{}^{CH=C(CH_3)}_{CH_2-C(CH_3)_2}\rangle CH_2$, $Kp._{10}$ 89°, entsteht durch Condensation von Mesityloxyd mit Natriumacetessigester und durch Verseifung und CO_2-Abspaltung aus dem Isophoroncarbonsäureester (S. 457), sowie aus dem Dimethylcyclohexenonessigester mit alkoholischem Kali. Ferner wird es durch Condensation von Aceton mittelst Kalk, Natriumaethylat oder Natriumamid (B. **35**, 2322) erhalten. Es ist isomer mit Phoron (s. Bd. I), Campherphoron (S. 518) und Isocamphoron (S. 517), Nopinon (S. 499), Camphenilon (S. 502) und Fenchocamphoron (S. 504). Bei der Reduction mit Natrium und Alkohol giebt es Dihydroisophorol $C_9H_{17}(OH)$, das durch H_2O-Abspaltung Trimethylcyclohexen, durch Reduction seines Jodids Trimethylcyclohexan liefert. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entstehen unter Ringspaltung verschiedene Säuren: γ,γ-Dimethyl-α,2-diketoheptylsäure $C_9H_{14}O_4$, γ-Acetyl-β,β-dimethylbuttersäure $C_8H_{14}O_3$ und as-Dimethylbernsteinsäure (C. 1909 I, 853). Das Isophoron liefert zwei isomere Oxime, F. 75° und 100° (A. **297**, 187; **299**, 165, 193), die durch Erhitzen mit Salzsäure auf 170° in 1-Amido-3,4,5-trimethylbenzol umgelagert werden (A. **322**, 379). Neben dem Isophoron finden sich unter den Condensationsproducten des Acetons höher condensirte Ketone, sog. **Xylitone** $C_{12}H_{18}O$, welche wahrscheinlich durch Condensation eines weiteren Mol. Aceton mit dem Isophoron zustande kommen; und zwar scheinen die durch verschiedene Condensationsmittel wie Kalk, Natriumaethylat oder Salzsäure entstehenden Xylitone sämtlich untereinander verschieden zu sein. Ein gleich zusammengesetztes, aber mit keinem der übrigen identisches Xyliton,

$Kp._{12}$ 133°, wurde durch Addition von Natriumacetessigester an Phoron erhalten. Durch Kochen mit Ameisensäure wird es in Aceton und Isophoron gespalten (B. **39**, 3441).

2,4,4-Trimethyl-Δ^2-cyclohexenon, Kp. 196°, durch Umformung des α-Cyclogeraniolennitrosochlorids (S. 431) (A. **324**, 97).

3-Methyl-5-isopropyl-Δ^2-cyclohexenon $CO\langle{}^{CH=\!=C(CH_3)}_{CH_2-CH(C_3H_7)}\rangle CH_2$, Kp. 244°. Sein Dibromid geht leicht in sym. Carvacrol (S. 187) über (B. **26**, 1089; **27**, 2347; A. **288**, 357). **3-Methyl-5-isobutyl-** und **3-Methyl-5-hexyl-Δ^2-cyclohexenon**, $Kp._{22}$ 147° und 167° (A. **288**, 336, 344).

4-Methyl- und **2,4-Dimethyl-Δ^4-cyclohexenon**, Kp. 192° und 194°, finden sich bei den Ketonen aus *Holztheer* (C. 1901 I, 611).

Als Tetraketotetrahydrobenzolderivat fassen diejenigen Chemiker, welche in den Chinonen Ketone sehen, die Rhodizonsäure (S. 227) auf.

Halogensubstituirte Ringketone von Tetrahydrobenzolen entstehen durch Einwirkung von Chlor auf Phenole, Aniline, Oxybenzoësäuren u. a. m. Sie lassen sich leicht aufspalten, s. S. 47 u. f.:

Heptachlorketotetrahydrobenzole $CO\langle{}^{CCl=\!=CCl}_{CCl_2-CHCl}\rangle CCl_2$ und $CO\langle{}^{CCl_2-CCl}_{CCl_2-CHCl}\rangle CCl$, α-Verbindung F. 98°, β-Verbindung F. 80°, entstehen bei der Einwirkung von Chlor auf m-Chloranilin (B. **27**, 547; **37**, 4003).

Octochlorketotetrahydrobenzol $CO\langle{}^{CCl=\!=CCl}_{CCl_2-CCl_2}\rangle CCl_2$ oder $CO\langle{}^{CCl_2\;\;CCl}_{CCl_2-CCl_2}\rangle CCl$, F. 103°, entsteht aus Pentachlorphenol und Chlor in Eisessig und aus Perchlor-m-oxybenzoësäure. Reductionsmittel führen es in Pentachlorphenol über (B. **27**, 550).

Hexachlor-o-diketotetrahydrobenzol $CO\langle{}^{CO-CCl_2}_{CCl=CCl}\rangle CCl_2 + 2\,H_2O$, F. 93° u. Z., entsteht aus Brenzcatechin und aus o-Amidophenolchlorhydrat mit Chlor in Eisessig. Mit $SnCl_2$ wird es zu Tetrachlor-o-benzochinon (S. 221) reducirt. Aufspaltung, Umwandlung in ein Cyclopentenderivat s. S. 48. Aus o-Diamidomethylbenzolen wurden homologe o-Diketochloride erhalten (B. **27**, 560).

Pentachlor-m-diketotetrahydrobenzol $CO\langle{}^{CCl_2-CO}_{CCl=CH}\rangle CCl_2$, F. 92°, $Kp._{25}$ 160°, entsteht aus Resorcin mit Chlor in Chloroform (B. **23**, 3777). Aufspaltung s. S. 48.

Hexachlor-m-diketotetrahydrobenzol $CO\langle{}^{CO-CCl_2}_{CCl=CCl}\rangle CCl_2$, F. 115°, $Kp._{14}$ 159°, entsteht aus 3,5-Dioxybenzoësäure in Eisessig mit Chlor (B. **25**, 2688).

Hexachlor-p-diketotetrahydrobenzol $CO\langle{}^{CCl_2-CCl_2}_{CCl=\!=CCl}\rangle CO$, F. 89°, $Kp._{45}$ 184°, entsteht aus p-Amidophenolchlorhydrat mit Chlor in Eisessig (A. **267**, 16). Aufspaltung s. S. 48.

c. Ringketone der Dihydrobenzole. Von jedem der beiden Dihydrobenzole (S. 431) leitet sich ein Monoketon ab. Beide Verbindungen sind noch nicht bekannt geworden, wohl aber hat man in dem **Tetrachlorketodihydrobenzol** $CO\langle{}^{CCl_2-CO}_{CCl=\!=CH}\rangle CCl_2$ oder $CO\langle{}^{CCl_2-CH}_{CCl=CH}\rangle CCl_2$, F. 122°, und in dem **Hexachlorketodihydrobenzol** $CO\langle{}^{CCl=CCl}_{CCl=CCl}\rangle CCl_2$, F. 106°, Chlorabkömmlinge eines oder beider Ketodihydrobenzole aufgefunden. Die erstere Verbindung entsteht aus Trichlorphenol und Chlor, die zweite am bequemsten aus dem

α-Heptachlorketotetrahydrobenzol (s. S. 444) beim Erhitzen (B. **27**, 546), auch aus Phenol, Anisol und Pentachloranilin beim Behandeln mit Chlor (B. **28**, R. 63).

Zu den Ringketonen der Dihydrobenzole sind ferner eine Reihe von Substanzen zu zählen, die als Nebenproducte bei der Einwirkung von Chloroform und Alkali, oder von Tetrachlorkohlenstoff und $AlCl_3$ auf o- und p-alkylirte Phenole erhalten werden (S. 308, 312) z. B.:

$$CO\begin{matrix}\diagup CH{=}CH \diagdown \\ \diagdown CH{=}CH \diagup\end{matrix}C\begin{matrix}\diagup R \\ \diagdown CHCl_2\end{matrix},\quad CO\begin{matrix}\diagup CH{=}CH \diagdown \\ \diagdown CH{=}CH \diagup\end{matrix}C\begin{matrix}\diagup R \\ \diagdown CCl_3\end{matrix},\quad CH\begin{matrix}\diagup CH{-}CO \diagdown \\ \diagdown CH{=}CH \diagup\end{matrix}C\begin{matrix}\diagup R \\ \diagdown CHCl_2\end{matrix}.$$

Diese Verbindungen, die durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig unter Abspaltung von CH_2Cl_2 bez. $CHCl_3$ in die ursprünglichen Phenole zurückverwandelt werden, reagiren mit Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Semicarbazid wie Ketone (B. **36**, 1861). Besonderes Interesse bieten die durch ihre weiteren Umwandlungen bemerkenswerten Umsetzungsproducte dieser Ketone mit Alkylmagnesiumverbindungen. Hierbei liefern die von den p-Alkylphenolen abgeleiteten Ketone (1) in normaler Weise tertiäre Alkohole (2), die ausserordentlich leicht unter Abspaltung von Wasser in unbeständige Alkylidendihydrobenzole (3) übergehen, die sich beim Erwärmen z. T. bereits bei gewöhnlicher Temperatur unter Wanderung der $CHCl_2$- bez. CCl_3-Gruppe in wahre Benzolderivate (4) umlagern (A. **352**, 219):

$$\overset{(1)}{\begin{matrix}CH_3 \diagdown \\ Cl_2CH \diagup\end{matrix}C\begin{matrix}\diagup CH{=}CH \diagdown \\ \diagdown CH{=}CH \diagup\end{matrix}CO} \xrightarrow{CH_3MgJ} \overset{(2)}{\begin{matrix}CH_3 \diagdown \\ Cl_2CH \diagup\end{matrix}C\begin{matrix}\diagup CH{=}CH \diagdown \\ \diagdown CH{=}CH \diagup\end{matrix}C\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown CH_3\end{matrix}}$$

$$\overset{(3)}{\begin{matrix}CH_3 \diagdown \\ Cl_2CH \diagup\end{matrix}C\begin{matrix}\diagup CH{=}CH \diagdown \\ \diagdown CH{=}CH \diagup\end{matrix}C{=}CH_2} \longrightarrow \overset{(4)}{CH_3C\begin{matrix}\diagup CH{-}CH \diagdown \\ \diagdown CH{=}CH \diagup\end{matrix}C.CH_2.CHCl_2}.$$

Anders verhalten sich die aus den o-Alkylphenolen entstehenden Ketone. Diese (5) bilden unter Anlagerung der Alkylmagnesiumverbindungen an die Kohlenstoffdoppelbindung höhere homologe β,γ-ungesättigte Ketone (6), die durch Einwirkung von conc. SO_4H_2 unter Verschiebung der Doppelbindung in die isomeren α,β-ungesättigten Ketone (7) übergehen. Letztere liefern beim Erwärmen mit alkoholischem Kali durch einen auffallenden, noch nicht aufgeklärten Reactionsverlauf, unter Zwischenbildung von p-Dialkyldihydrobenzoësäuren 1,4-Dialkylcyclohexadiëne (8) (B. **42**, 2404):

$$\overset{(5)}{\begin{matrix}CH_3 \diagdown \\ Cl_2CH \diagup\end{matrix}C\begin{matrix}\diagup CO{-}CH \diagdown \\ \diagdown CH{=}CH \diagup\end{matrix}CH} \xrightarrow{CH_3MgJ} \overset{(6)}{\begin{matrix}CH_3 \diagdown \\ Cl_2CH \diagup\end{matrix}C\begin{matrix}\diagup CO{-}CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH{=}CH \diagup\end{matrix}CH.CH_3}$$

$$\overset{(7)}{\begin{matrix}CH_3 \diagdown \\ Cl_2CH \diagup\end{matrix}C\begin{matrix}\diagup CO - CH \diagdown \\ \diagdown CH_2{-}CH_2 \diagup\end{matrix}C.CH_3} \longrightarrow \overset{(8)}{CH_3C\begin{matrix}\diagup CH - CH \diagdown \\ \diagdown CH_2{-}CH_2 \diagup\end{matrix}C.CH_3}.$$

Bei Anwendung von Isopropylmagnesiumjodid gelangt man auf diesem Wege zu einer Synthese des α-Terpinens (Auwers, vgl. S. 473).

4-**Methyl-4-dichlormethyl-ketodihydrobenzol** (s. o. 1), F. 55°, geht durch Einwirkung von PCl_5 unter intermediärer Bildung eines unbeständigen Tetrachlorids und Wanderung der Methylgruppe in Trichlor-o-xylol $Cl[5]C_6H_3[1]CH_3[2]CHCl_2$ über. Mit CH_3MgJ vereinigt es sich zum 1,4-**Dimethyl-4-dichlormethyloxydihydrobenzol** (2), F. 96°, das leicht in Wasser und 1-**Methylen-4-methyl-4-dichlormethyldihydrobenzol** (3), gelbliches Oel, zerfällt. Letzteres lagert sich beim Erwärmen in 1-**Methyl-4(β)-dichloraethylbenzol** (4) um, durch Einwirkung von conc. SO_4H_2 geht es unter Wanderung der Methylgruppe in m-Xylylaldehyd über. 4-**Methyl-4-trichlormethyl-keto-**

dihydrobenzol $\frac{CH_3}{CCl_3}>C<\frac{CH=CH}{CH=CH}>CO$, F. 105°, Oxim F. 134°, aus p-Kresol, CCl_4 und $AlCl_3$, zeigt analoge Umwandlungsreactionen wie die entsprechende Dichlorverb. (B. **41**, 897).

2-**Methyl-2-dichlormethylketodihydrobenzol** (5), F. 33°, $Kp._9$ 113°, liefert mit CH_3MgJ 3,6-**Dimethyl-6-dichlormethyl-Δ^4-cyclohexenon**, *Dichlor*-β,γ-*pulenenon* (6), $Kp._{15}$ 124°, das durch conc. SO_4H_2 in das isomere 3,6-**Dimethyl-6-dichlormethyl-Δ^2-cyclohexenon**, *Dichlor*-α,β-*pulenenon* (7), F. 41°, $Kp._{15}$ 151°, umgewandelt wird; letzteres giebt mit alkohol. KOH $\Delta^{1,3}$-*Dihydro*-p-*xylol* (8), durch Reduction mit Na und Alkohol 3,6,6-Trimethylcyclohexanol oder Pulenol.

Als von dem $\Delta^{1,4}$-Dihydrobenzol ableitbare Monoketone sind ferner die früher im Anschluss an die Phenolalkohole (S. 308) abgehandelten *Methylenchinone* und *Chinole* (S. 310) aufzufassen:

$$CO<\frac{CH=CH}{CH=CH}>CR_2 \qquad CO<\frac{CH=CH}{CH=CH}>C<\frac{R}{OH}.$$

Ebenso leitet sich von den beiden Dihydrobenzolen je ein Diketon ab:

$$CH<\frac{CH-CH_2}{CH=CH}>CH_2 \ \Delta^{1,3}\text{-Dihydrobenzol} \qquad CH_2<\frac{CH=CH}{CH=CH}>CH_2 \ \Delta^{1,4}\text{-Dihydrobenzol}$$

$$CO<\frac{CO-CH}{CH=CH}>CH \ \text{o-Benzochinon, o-Diketodihydrobenzol} \qquad CO<\frac{CH=CH}{CH=CH}>CO \ \text{p-Benzochinon, p-Diketodihydrobenzol.}$$

Bevorzugt man für die Benzochinone, die früher im Anschluss an die Phenole (S. 220—234) abgehandelt wurden, die Diketonformeln, so liegt im p-Benzochinon das p-Diketodihydrobenzol vor, und seine zahlreichen Abkömmlinge leiten sich alsdann ebenfalls vom p-Diketodihydrobenzol ab. Das o-Benzochinon würde o-Diketodihydrobenzol sein.

5. Hydroaromatische Aldehyde.

In Bezug auf die Gewinnung hydroaromatischer Aldehyde, die sich im allgemeinen an bekannte Reactionen anschliesst, ist zu bemerken, dass die Darstellung aus den Ca-Salzen der hydroaromatischen Carbonsäuren durch Destillation mit Calciumformiat wenig glatt verläuft, und häufig von Umlagerungen begleitet ist. Dagegen gelingt die Umwandlung der hydroaromatischen Carbonsäuren in die entsprechenden Aldehyde durch Ueberführung der Säureanilide in die Anilidchloride (1) und Diphenylamidine (2), Reduction der letzteren mit Na und Alkohol (3) und Spaltung der entstehenden Alkylidendianiline mit verd. SO_4H_2 (4) (B. **41**, 2064):

$$RCONHC_6H_5 \xrightarrow{(1)} RCCl_2NHC_6H_5 \xrightarrow{(2)} RC<\frac{NC_6H_5}{NHC_6H_5}$$

$$\xrightarrow{(3)} RCH<\frac{NHC_6H_5}{NHC_6H_5} \xrightarrow{(4)} RCHO + 2C_6H_5NH_2.$$

Hexahydrobenzaldehyd $C_6H_{11}.CHO$, Kp. 162°, entsteht 1. durch Oxydation von Cyclohexylcarbinol (S. 436) mit Chromsäure; 2. aus dem Glycol des Methencyclohexans (S. 436) mit verd. SO_4H_2 (A. **347**, 331); 3. aus dem synthetisch leicht darstellbaren Cyclohexylglycidester (S. 455) durch Verseifen und CO_2-Abspaltung (C. 1906 I, 1423). Er riecht wie Bittermandelöl und Valeraldehyd und polymerisirt sich ausserordentlich leicht zum Metahexahydrobenzaldehyd $(C_7H_{12}O)_3$, F. 202° (B. **40**, 3050). Oxim, F. 91°; Semicarbazon, F. 174°. Nach Bildungsweise 2 und 3

wurden eine Anzahl homologer Aldehyde gewonnen: o-, m- und p-**Hexahydrotolylaldehyd** $CH_3.C_6H_{10}CHO$, $Kp._{15}$ 61°, 60° und 63°. Die m-Verbindung entsteht auch aus 1,3-Methylcyclohexylmagnesiumbromid und Orthoameisensäureester. 2,6,6-**Trimethylhexahydrobenzaldehyd**, $Kp._{10}$ 59°, durch Reduction von β-Cyclocitral (s. u.) mit Wasserstoff und colloïdalem Palladium (B. **42**, 1635).

Δ^1-**Tetrahydrobenzaldehyd** $C_6H_9.CHO$, intensiv nach Benzaldehyd riechendes Oel, entsteht durch HCl-Abspaltung aus dem Nitrosochlorid des Methencyclohexans mittelst Natriumacetat und Eisessig. Oxim, F. 58°. Semicarbazon, F. 212°. Analog wurden auch die **Tetrahydrotolylaldehyde** bereitet (A. **359**, 292). Δ^3-**Tetrahydrobenzaldehyd**, $Kp._{17}$ 58°, aus Δ^3-Bromcyclohexenmagnesium und Orthoameisensäureester (B. **43**, 1040).

2,6,6-**Trimethyltetrahydro-2-benzaldehyde, Cyclocitrale.** Von diesen für die Synthese von Veilchenriechstoffen wichtigen Aldehyden sind sämtliche vier Bindungsisomeren bekannt:

```
  CH3 CH3          CH3 CH3          CH3 CH3          CH3 CH3
    \/               \/               \/               \/
    C                C                C                C
   / \              / \              / \              / \
H2C   CCHO      H2C   CH.CHO     H2C   CH.CHO      HC   CH.CHO
  |   ||          |   |            |   |           ||   |
H2C   CCH3      H2C   CCH3        HC   CH.CH3      HC   CH.CH3
   \ /              \ //            \\ /              \ /
   CH2               CH               CH              CH2
 Δ1- oder         Δ2- oder       Δ3-Cyclocitral   Δ4-Cyclocitral.
β-Cyclocitral    α-Cyclocitral
```

α-**Cyclocitral**, $Kp._{20}$ 90—95°, D. 0,925, Semicarbazon, F. 204°, und β-**Cyclocitral**, $Kp._{10}$ 88—91°, D_{20} 0,957, Semicarbazon, F. 167°, werden nebeneinander aus dem acyclischen Terpenaldehyd Citral (S. 470) gewonnen, indem man letzteres mit Anilin umsetzt und alsdann mittelst Schwefelsäure oder Phosphorsäure zum Ring condensirt (C. 1901 II, 716) oder die Citralidencyanessigsäuren (S. 470) in Cyclocitralidencyanessigsäuren umwandelt und diese mit Kalilauge spaltet (B. **33**, 3720). Sie entstehen ferner durch Oxydation des Cyclogeraniols. Der Gehalt an α- und β-Cyclocitral ist je nach den Darstellungsmethoden verschieden. Trennung s. D.-R. P. 139957. α- und β-Cyclocitral oxydiren sich schon an der Luft zu den entsprechenden Cyclogeraniumsäuren. Mit Aceton und Natriumalkoholat condensirt sich α-Cyclocitral zum α-Jonon, β-Cyclocitral zum β-Jonon (S. 449).

Für die Synthese des Δ^3- und Δ^4-Cyclocitrals geht man aus von dem Isophoroncarbonsäureester (1) (S. 457), der durch Reduction mit Na und Alkohol ein Gemenge cis-transisomerer Oxysäuren (2) liefert, die durch Abspaltung von Wasser in Δ^3-Cyclogeraniumsäure (3) übergehen. PCl_5 verwandelt den Isophoroncarbonsäureester in die δ-Chlorcyclogeranioladiëncarbonsäure (4), aus der durch Reduction neben der Δ^2- und Δ^3-Säure Δ^4-Cyclogeraniumsäure (5) erhalten wird:

```
    CH3 CH3            CH3 CH3            CH3 CH3              CH3 CH3            CH3 CH3
      \/                 \/                 \/                   \/                 \/
  (5) C              (4) C              (1) C                (2) C              (3) C
     / \                / \                / \                  / \                / \
  HC   CH.CO2H <-- HC   CH.CO2H <-- H2C   CH.CO2R -->   H2C   CH.CO2H --> H2C   CH.CO2H
  ||   |                ||   |             |   |                |   |              |   |
  HC   CH.CH3      ClC   CCH3         OC   C.CH3       HOHC   CH.CH3        HC   CH.CH3
     \ /               \ //               \ //                  \ /              \\ /
     CH2                CH                 CH                   CH2               CH
```

Die so gewonnenen Δ^3- und Δ^4-Cyclogeraniumsäuren werden nach dem S. 446 angegebenen Verfahren in Δ^3-**Cyclocitral**, $Kp._{12}$ 76° und Δ^4-**Cyclocitral**

umgewandelt. Mit Aceton condensirt sich das Δ^3-Cyclocitral zum α-Iron, das Δ^4-Cyclocitral zum β-Iron, das mit dem aus der Veilchenwurzel isolirten Iron (s. u.) identisch ist (Merling und Welde, A. **366**, 119). Isomere Trimethyltetrahydrobenzaldehyde s. C. 1903 II, 78.

Dihydrobenzaldehyd $C_6H_7.CHO$, $Kp._{120}$ 122°, entsteht aus Anhydroecgonindibromid (s. d.) mit Natriumcarbonat, giebt durch vorsichtige Oxydation mit Silberoxyd $\Delta^{1,3}$-Dihydrobenzoësäure (S. 452) (B. **26**, 454; **31**, 1545).

Dihydrocuminaldehyd $C_3H_7.C_6H_6.CHO$, Semicarbazon, F. 202°; Oxim, F. 43°; durch Reduction von Nitro-β-phellandren (S. 457) (A. **340**, 3).

6. Extracyclische hydroaromatische Ketone.

Zu diesen Verbindungen gehören die wichtigen Veilchenriechstoffe, das Iron und die Jonone.

Darstellungsmethoden: 1. Oxydation der extracyclischen sec. Alkohole. 2. Aus den α-Alkylcyclohexylglycidestern (S. 455) durch Verseifung und CO_2-Abspaltung. 3. Durch Condensation von Cyclohexanonen mit Essigester und Natrium. 4. Ringungesättigte Ketone wurden aus den Nitrosochloriden der Alkylidencyclohexane durch HCl-Entziehung und Spaltung der entstehenden Oxime erhalten (A. **360**, 39).

Hexahydroacetophenon $C_6H_{11}.COCH_3$, $Kp._{12}$ 68°, nach Bildungsweise 1 und 2, sowie aus dem synthetisch gewonnenen α-Acetylcyclohexancarbonsäureester (S. 5 und 456). 2-, 3- und 4-**Methylhexahydroacetophenon** $CH_3.C_6H_{10}.COCH_3$, $Kp._{18}$ 78°, $Kp._{38}$ 99° und $Kp._{14}$ 75° nach Bildungsw. 2 (C. 1907 II, 332).

1,1-**Methylacetylcyclohexan** $CH_2\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle C\langle{}^{COCH_3}_{CH_3}$, Kp_{18} 83°, aus Isopropylcyclohexan-1,7-diol (S. 436) mit verd. SO_4H_2 (C. 1910 II, 466).

Hexahydropropiophenon $C_6H_{11}.CO.CH_2.CH_3$, Kp. 196°, durch Oxydation des Cyclohexylaethylcarbinols, oder durch Einwirkung von Zinkaethyl auf Hexahydrobenzoylchlorid (B. **42**, 2230).

Cyclohexylaceton $C_6H_{11}.CH_2.CO.CH_3$, Kp. 196°, aus Cyclohexylacetessigester (B. **42**, 2236).

2-**Acetylcyclohexanon** $C_6H_9O.COCH_3$, $Kp._{18}$ 111°, nach Bildungsweise 3. Wird durch Alkalien zur Acetylcapronsäure aufgespalten. Mit Natrium und Jodalkyl lässt es sich alkyliren (C. 1906 I, 252). 3,6-**Methylacetylcyclohexanon** $C_6H_8O[3,6](CH_3)(COCH_3)$, $Kp._{14}$ 122° (C. 1901 I, 683). 2-**Propionylcyclohexanon** $C_6H_9O.COC_2H_5$, $Kp._{21}$ 123°, entsteht kernsynthetisch aus ζ-Ketononylsäureester und Natriumaethylat (S. 5 und C. 1909 II, 119).

Δ^1-**Tetrahydroacetophenon** $CH_2\langle{}^{CH_2-CH}_{CH_2-CH_2}\rangle C.COCH_3$, Kp. 201°, aus dem Nitrosochlorid des Aethylidencyclohexans (S. 430), sowie durch Einwirkung von Acetylchlorid und $AlCl_3$ auf Cyclohexen. Oxim, F. 99° (C. 1910 I, 1785).

4-**Methyl-Δ^1-tetrahydroacetophenon**, Kp. 213°. Ein isomeres 4-**Methyl-Δ^3-tetrahydroacetophenon**, Kp. 206°, wurde bei der Oxydation des β-Terpineols (S. 482) erhalten (A. **324**, 89).

Iron (Formel s. u.), Kp. 144°, D_{20} 0,939, $[\alpha]_D + 44°$, wurde von Tiemann und Krüger (B. **26**, 2675) aus dem aetherischen Oel der sog. Veilchenwurzel von *Iris florentina*, *Iris germanica* und *Iris pallida* isolirt. Es besitzt namentlich in starker Verdünnung einen intensiven Veilchengeruch. Beim Kochen mit HJ und Phosphor geht das Iron unter Wasserabspaltung in das **Iren**, einen hydrirten Naphtalinkohlenwasserstoff, über, der durch eine Reihe von Oxydationsprocessen über das Dehydroiren, die Irege-

nondi- und -tricarbonsäure (S. 388) und die Joniregentricarbonsäure zur Dimethylhomophtalsäure abgebaut werden kann:

```
 CH3 CH3               CH3 CH3              CH3 CH3                CH3 CH3
   \ /                   \ /                  \ /                    \ /
    C   CH                C   CH               C   CH                 C   CH
   / \ / \\              / \ / \\             / \ / \\               / \ / \\
HC   CH  CH  --->  HC   CH  CH --->  HCO2C    CH  --->  HCO2C     CH
||   |   |         ||   |   |        HCO2C    CCO2H                ||  |
HC   CH  CO.CH3    HC   CH  C.CH3             ||                   C   CH
  \ / \              \ / \ //         \ / \ //                    / \ //
  CH2 CH3            CH2 CH            CO  CH                  HCO2 CH
   Iron                Iren           Iregenon-               Dimethyl-
                                      tricarbonsäure          homophtalsäure.
```

Ueber die Synthese des Irons s. o.

α-Jonon (s. u.), $Kp._{12}$ 127°, D_{20} 0,9301, und **β-Jonon** (s. u.), $Kp._{10}$ 127°, D_{20} 0,9442 (Tiemann, B. **26**, 2691; **31**, 808), besitzen einen dem Iron sehr nahe kommenden, intensiven Veilchengeruch und werden daher im Grossen dargestellt. Ihr Vorkommen im Pflanzenreich ist noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen. Sie entstehen durch Condensation von α- und β-Cyclocitral (S. 470) mit Aceton und Natriumaethylat, oder durch Invertirung des Pseudojonons (S. 470) mittelst conc. Schwefelsäure, Phosphorsäure oder durch Erhitzen mit wässerigen Salzlösungen auf 190° unter Druck (C. 1905 I, 783). Im letzteren Falle erhält man ein Gemisch von wechselnden Mengen α- und β-Jonon, deren Bildung durch aufeinanderfolgende Anlagerung und Abspaltung von Wasser erklärt werden kann:

```
                                                              CH3 CH3
                                                                \ /
                                                                 C
                                                                / \
                                                           H2C     C.CH:CH.COCH3
  CH3 CH3                    CH3 CH3                    -> H2C     C.CH3
    \ /                        \ /                           \   /
     C                          COH                           CH2
    //                         /                            β-Jonon
HC     CH.CH:CH.COCH3    H2C     CH2.CH:CHCOCH3
|      ||         --->   |       |
H2C    C.CH3             H2C     C(OH).CH3   ----        CH3 CH3
  \   /                    \   /                            \ /
   CH2                      CH2                              C
 Pseudojonon            Pseudojononhydrat                   / \
                                                       H2C     CH.CH:CHCOCH3
                                                    -> H2C     C.CH3
                                                         \   //
                                                           CH
                                                         α-Jonon
```

Das als Zwischenproduct angenommene Pseudojononhydrat ist isolirt worden (C. 1906 II, 723). Die Constitution der beiden Jonone folgt aus ihren Abbauproducten: α-Jonon liefert bei der Oxydation β,β-Dimethyladipinsäure, β-Jonon α,α-Dimethyladipinsäure.

7. Hydroaromatische Carbonsäuren.

An die hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Amine, Aldehyde und Ketone schliessen sich zahlreiche hydroaromatische Carbonsäuren, Oxy- und Ketocarbonsäuren. Zu den Oxycarbonsäuren gehören die Chinasäure (S. 454) und die Shikimisäure (S. 455), zu den Ketoncarbonsäuren der Succinylobernsteinsäureester (S. 461)

und andere als Ausgangsmaterial für die Synthese der einfachen hydroaromatischen Verbindungen (S. 425) wichtige Ketoncarbonsäureester.

I. Hydroaromatische Monocarbonsäuren.

Eine directe Einführung der Carboxylgruppe in den Kern hydroaromatischer Substanzen lässt sich durch Einwirkung von CO_2 auf die Cyclohexylmagnesiumhaloïde erzielen:

$$C_6H_{11}J \xrightarrow[CO_2]{Mg} C_6H_{11}CO_2MgJ \xrightarrow{HCl} C_6H_{11}CO_2H.$$

Dagegen gelingt die Umsetzung der Halogencyclohexane mit CNK oder Natriummalonester entweder überhaupt nicht, oder liefert doch nur sehr geringe Ausbeuten, da hauptsächlich unter Abspaltung von Halogenwasserstoff Cyclohexene gebildet werden (S. 429).

A 1. Hexahydrobenzoësäuren. Cyclohexancarbonsäuren, *Naphtensäuren* sind durch Reduction der kochenden amyl- oder caprylalkoholischen Lösungen der Benzoësäure und ihrer Homologen mit metallischem Natrium oder durch Reduction der Natriumsalzlösung der Benzoësäure mit Natrium im CO_2-Strom (B. **24**, 1865) erhalten worden (B. **25**, 3355). Nach den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen sind sie mit den im Erdöl von Baku vorkommenden sog. »*natürlichen Naphtensäuren*« isomer und nicht identisch (B. **27**, R. 195, 197; A. **324**, 1).

Aehnlich wie Fettsäuren aus Malonsäuren, hat man Cyclohexanmonocarbonsäuren aus Cyclohexan-1,1-dicarbonsäuren (S. 457) durch Erhitzen bereitet. Die letzteren Verbindungen werden synthetisch dargestellt.

Die Cyclohexancarbonsäuren sind schwache Säuren (Dissociationsconstanten s. C. 1909 I, 531), sie werden beim Erhitzen mit Jodwasserstoff zu hexahydroaromatischen Kohlenwasserstoffen, *Naphtenen*, mit gleichviel C-Atomen im Molecül reducirt. Man bezeichnet sie daher auch als *Naphtensäuren*.

Hexahydrobenzoësäure, *Naphtensäure* $C_6H_{11}.CO_2H$, F. 31°, Kp. 232°, entsteht durch Reduction von Benzoësäure (s. d.), Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure (A. **271**, 261), p-Dimethylamidobenzoësäure (B. **27**, 2829) und Cyclohexanol-1-carbonsäure (B. **27**, 1231); ferner durch Erhitzen von Hexamethylen-1,1-dicarbonsäure, sowie aus Chlor-, Brom- oder Jodcyclohexan, Mg und CO_2 (B. **35**, 2688). Calciumsalz $(C_7H_{11}O_2)_2Ca + 5H_2O$. Chlorid, Kp. 179° (B. **30**, 1941). Methylester, Kp. 182°. Aethylester, Kp. 194°. Amid, F. 185°. Anilid, F. 131°, entsteht durch Umlagerung des β-Hexahydrobenzophenonoxims (vgl. S. 436) (B. **30**, 2862).

1-Methylcyclohexan-1-carbonsäure	F. 39°,	Kp. 234°	(B. **40**, 2069).
trans-Hexahydro-o-toluylsäure . . .	F. 51°,	Kp. 241°	(B. **41**, 2679).
cis-Hexahydro-o-toluylsäure . . .	flüssig,	Kp. 236°	
Hexahydro-m-toluylsäure . . .	flüssig,	Kp. 240°.	
α-Hexahydro-p-toluylsäure . . .	F. 110°,	Kp. 246°.	
β-Hexahydro-p-toluylsäure . . .	flüssig.		
2,4-Hexahydroxylylsäure	F. 77°,	$Kp._{40}$ 156°.	
3,4-Hexahydroxylylsäure	flüssig,	Kp. 251°.	
2,6-Hexahydroxylylsäure	F. 72°,	Kp. 251°.	
3,5-Hexahydroxylylsäure	flüssig,	$Kp._{15}$ 139°.	
Hexahydrocuminsäure	F. 96°.		

Die Säuren wurden teils durch Reduction der entsprechenden Benzolcarbonsäuren, teils durch Einwirkung von Mg und CO_2 auf die Halogen-

cyclohexane dargestellt. Die Hexahydro-o-toluylsäure entsteht auch aus 2-Methylcyclohexan-1,1-acetylcarbonsäureester und -1,1-dicarbonsäureester (S. 456, 457); die flüssige cis-Säure wird durch Reduction ihres Bromsubstitutionsproductes erhalten. Die flüssige p-Hexahydrotoluylsäure ist von der Tropilidencarbonsäure (S. 24) aus erhalten worden (J. pr. Ch. [2] **57**, 102; B. **32**, 1167; C. 1899 II, 387).

α-**Monobromhexahydrobenzoësäure**, F. 63°, und α-**Monobromhexahydro-o- und p-toluylsäure**, F. 97° und 71°, entstehen aus den Chloriden der entsprechenden Hexahydrosäuren mit Brom. Aus der Hexahydro-m-toluylsäure werden 2 isomere Monobromderivate, F. 118° und 142°, erhalten (B. **32**, 1167).

α-Amidohexahydrobenzoësäuren sind durch Einwirkung von Cyanammonium auf Cyclohexanone und Verseifung der entstehenden α-Amidosäurenitrile erhalten worden (B. **41**, 2925).

α-**Amidohexahydrobenzoësäure** $C_5H_{10}{>}C(NH_2)CO_2H$, F. 335°.

Hexahydroanthranilsäure, o-*Amidohexahydrobenzoësäure* $NH_2[2]C_6H_{10}.CO_2H$, F. 274° u. Z., entsteht neben Pimelinsäure und Hexahydrobenzoësäure durch Reduction von Anthranilsäure mit Na und Amylalkohol (B. **27**, 2470; A. **295**, 187). **Hexahydro-m-amidobenzoësäure**, F. 269°, Aethylester, $Kp._{11}$ 123°, aus m-Amidobenzoësäure durch Reduction mit Na und Aethyl- oder Amylalkohol neben verschiedenen anderen Körpern (A. **319**, 324). **Hexahydro-p-dimethylamidobenzoësäure** (B. **27**, 2831).

Abkömmlinge der o-Amidohexahydrophenylessigsäure und -propionsäure wurden durch Oxydation von Dekahydrochinolinverbindungen mit MnO_4K erhalten.

Octohydrocarbostyril $C_6H_{10}\begin{cases}CH_2CH_2\\NH.CO\end{cases}$, F. 151°. giftig (B. **27**, 1472). Eine Reihe weiterer Amidocyclohexancarbonsäuren wurden aus den Oximen der Cyclohexanon- und Cyclohexenoncarbonsäureester durch Reduction mit Na und Alkohol gewonnen (B. **40**, 4167).

trans-Diaethylhexahydrobenzylamin-o-carbonsäure, $(C_2H_5)_2NCH_2[2]C_6H_{10}COOH$, F. 101°, entsteht aus o-Diaethylbenzylamincarbonsäure durch Reduction mit Amylalkohol und Natrium; sie wird durch Erwärmen mit Alkalien in die stärker basische, betaïnartige, ölige cis-Säure umgelagert, die leicht in Diaethylamin und o-**Methylolhexahydrobenzoësäure** $HOCH_2.C_6H_{10}COOH$, F. 112°, gespalten wird. Letztere Säure giebt beim Erhitzen Hexahydrophtalid $C_6H_{10}{<}\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}{>}O$ (A. **300**, 161). **Hexahydro-p-benzylamin- und -p-diaethylbenzylamincarbonsäuren** s. A. **310**, 189.

A_2. Tetrahydrobenzoësäuren sind aus den Monooxy- und Monobromcyclohexancarbonsäuren durch Abspaltung von H_2O oder HBr und durch Reduction der Benzoësäuren und Dihydrobenzoësäuren erhalten worden (B. **26**, 457).

Δ^1-**Tetrahydrobenzoësäure**, $CH_2{<}\begin{matrix}CH_2-CH\\CH_2-CH_2\end{matrix}{>}C.CO_2H$, F. 29°, Kp. 240° bis 243°, entsteht aus α-Bromhexahydrobenzoësäure, aus $\Delta^{4,6}$-Dihydrobenzoësäure, sowie aus der Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure durch Kochen mit alkoholischem Kali (B. **33**, 3455).

Δ^2-**Tetrahydrobenzoësäure**, *Benzoleïnsäure* $CH_2{<}\begin{matrix}CH=CH\\CH_2-CH_2\end{matrix}{>}CH.CO_2H$, Kp. 234° (A. **271**, 234; B. **27**, 2471), entsteht aus Benzoësäure.

Δ^3-**Tetrahydrobenzoësäure** $CH{<}\begin{matrix}CH-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}{>}CHCO_2H$, F. ca. 13°, Kp. 237°, aus 3- oder 4-Bromcyclohexancarbonsäure, sowie durch Einwirkung von CO_2 und Mg auf Δ^3-Bromcyclohexen (C. 1907 I, 1408; B. **43**, 1039).

Von den **Tetrahydrotoluylsäuren** sind folgende sieben bekannt, die sämtlich aus den verschiedenen Brommethylcyclohexancarbonsäuren durch HBr-Abspaltung mittelst Chinolin, Pyridin etc. gewonnen wurden.

Δ¹-Tetrahydro-o-toluylsäure	$\begin{array}{l} CH_2{-}CH_2{-}C.CH_3 \\ \dot{C}H_2{-}CH_2{-}\ddot{C}.CO_2H \end{array}$	F. 87° [1]).
Δ¹-Tetrahydro-m-toluylsäure	$\begin{array}{l} CH_2.CH(CH_3).CH \\ \dot{C}H_2{-}CH_2{-}\ddot{C}.CO_2H \end{array}$	flüssig $Kp._{11}$ 150° [2]).
Δ²-Tetrahydro-m-toluylsäure	$\begin{array}{l} CH_2.C(CH_3){=}CH \\ \dot{C}H_2{-}CH_2{-}\dot{C}H.CO_2H \end{array}$	» $Kp._{20}$ 141° [3]).
Δ³-Tetrahydro-m-toluylsäure	$\begin{array}{l} CH{:}C(CH_3){-}CH_2 \\ \dot{C}H_2{-}CH_2{-}\dot{C}H.CO_2H \end{array}$	» $Kp._{100}$ 185° [4]).
Δ⁶-Tetrahydro-m-toluylsäure	$\begin{array}{l} CH_2.CH(CH_3).CH_2 \\ \dot{C}H_2{-}CH{=}\dot{C}.CO_2H \end{array}$	F. 59° [5]).
Δ¹-Tetrahydro-p-toluylsäure	$\begin{array}{l} CH_3CH{-}CH_2{-}CH \\ \quad \dot{C}H_2{-}CH_2{-}\ddot{C}.CO_2H \end{array}$	F. 133° [6]).
Δ³-Tetrahydro-p-toluylsäure	$\begin{array}{l} CH_3C{=}CH{-}CH_2 \\ \quad \dot{C}H_2{-}CH_2{-}\dot{C}H.CO_2H \end{array}$	F. 99° [7]).

[1]) C. 1905 II, 766; [2]) C. 1905 II, 767; [3]) C. 1907 I, 1409; [4]) C. 1909 I, 172; [5]) C. 1905 II, 767; [6]) A. **280**, 159; C. 1906 II, 342; [7]) C. 1909 I, 170.

Die Δ¹- und Δ³-Tetrahydro-p-toluylsäure sowie die Δ²-Tetrahydro-m-toluylsäure konnten mittelst ihrer Brucin- und Strychninsalze in die optisch activen Componenten gespalten werden. Von der Δ²-Tetrahydro-m-toluylsäure ausgehend sind das *Sylvestren* (S. 475) und *Carvestren* (S. 476), von der Δ³-Tetrahydro-p-toluylsäure aus das *α-Terpineol* (S. 481) und *Dipenten* (S. 471) aufgebaut worden (Perkin jun.). **Δ¹-Tetra-hydro-2,6-xylylsäure,** F. 90° (C. 1899 II, 387).

α-Cyclogeraniumsäure, *2,6,6-Trimethyl-Δ²-tetrahydrobenzoësäure* $CH_2\langle\begin{array}{l}CH{=}C(CH_3)\\CH_2{-}C(CH_3)_2\end{array}\rangle CHCO_2H$, F. 106°, $Kp._{11}$ 138°, entsteht, neben der isomeren **β-Cyclogeraniumsäure,** F. 94°, aus Geraniumsäure (S. 470) mit conc. Schwefelsäure; ihre Constitution wird durch den Abbau zu α-Acetyldimethyladipinestersäure und ββ-Dimethyladipinsäure bewiesen (B. **31**, 828, 881; **33**, 3713). **Δ³-Cyclogeraniumsäure,** *2,6,6-Trimethyl-Δ³-tetrahydrobenzoësäure*, F.(α) 76°, F.(β) 84°, aus Oxydihydrocyclogeraniumsäure, dient zur Darstellung des Δ³-Cyclocitrals (S. 447) (B. **41**, 2066). Aus dem Cyanhydrin des Dihydroisoacetophorons (S. 439) erhält man durch Verseifung und H_2O-Abspaltung eine **3,3,5-Trimethyltetrahydrobenzoësäure,** F. 140°, $Kp._{16}$ 154° (C. 1903 I, 1245).

A 3. Dihydrobenzoësäuren. Δ¹,³-Dihydrobenzoësre $CH\langle\begin{array}{l}CH{-}CH\\CH_2.CH_2\end{array}\rangle C.CO_2H$, F. 94°, entsteht durch Oxydation mit Silberoxyd aus Dihydrobenzaldehyd (S. 448). Eine davon verschiedene **Dihydrobenzoësäure,** F. 73°, bildet sich aus Δ²-Tetrahydrobenzoësäuredibromid (B. **24**, 2622). **Dihydrocuminsäure,** *p-Isopropyldihydrobenzoësäure* $C_6H_6(C_3H_7)COOH$, F. 130—133°, wird aus Nopinsäure, einem Oxydationsproduct des β-Pinens (S. 499), durch Kochen mit Schwefelsäure erhalten (B. **29**, 1926).

A 4. Hexa-, Tetra- und Dihydrophenylfettsäuren: **Hexahydrophenylessigsäure** $C_6H_{11}.CH_2CO_2H$, F. 33°, Kp. 244°, aus Cyclohexylmalonsäure oder aus Hexahydrobenzylchlorid und -jodid mit Mg und CO_2 (B. **40**, 2067). **Hexahydrophenylpropionsäure** $C_6H_{11}.CH_2.CH_2CO_2H$, $Kp._{11}$ 143°, aus Hexahydrobenzylmalonsäure. Amid, F. 120° (B. **41**, 2676).

Tetrahydrophenylfettsäuren entstehen durch Wasserabspaltung aus den entsprechenden 1,1-Cyclohexanolfettsäuren bez. deren Estern, die man durch Einwirkung von Bromfettsäureestern und Zink auf Cyclohexanone erhält. Je nach dem wasserabspaltenden Mittel P_2O_5 und SO_4HK oder Essigsäureanhydrid, entstehen ringungesättigte Cyclohexenfettsäuren, oder die isomeren Cyclohexylidenfettsäuren mit semicyclischer Doppelbindung:

$$CH_2\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle C{:}CH.CO_2H \xleftarrow{(CH_3.CO)_2O} CH_2\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle C\langle{}^{OH}_{CH_2CO_2H}$$

$$\xrightarrow{SO_4HK,\ P_2O_5} CH_2\langle{}^{CH_2-CH}_{CH_2-CH_2}\rangle C.CH_2CO_2H.$$

Beim Erhitzen gehen beide Reihen von Säuren unter Abspaltung von CO_2 in Alkylidencyclohexane (S. 427) über (A. **365**, 255).

Aus den synthetisch leicht zugänglichen Cyclohexenonen (S. 442) erhält man mit Zink und Bromessigester statt der Oxysäuren sogleich Cyclohexadiëncarbonsäuren, welche wahrscheinlich beide Doppelbindungen im Ring enthalten, und beim Erhitzen unter Abspaltung von CO_2 Dihydrobenzolkohlenwasserstoffe liefern (A. **323**, 136).

Δ^1-Cyclohexenessigsäure, F. 38°, liefert bei der Oxydation mit MnO_4K wahrscheinlich unter Zwischenbildung einer Aldehydketonsäure *Δ^1-Acetylcyclopenten* (B. **42**, 145). **Δ^2-Cyclohexenessigsäure,** F. 12° s. C. 1909 II, 2146. **4-Methyl-Δ^1-cyclohexenessigsäure,** F. 42° (C. 1909 I, 286). **Δ^1-Cyclohexenisobuttersäure,** F. 72°.

Cyclohexylidenessigsäure $(CH_2)_5{:}C{:}CH.CO_2H$, F. 92°. Die **4-Methylcyclohexylidenessigsäure,** F. 66° (inactiv), beansprucht ein besonderes theoretisches Interesse, da sie, ohne ein asymmetrisches C-Atom zu enthalten, mittelst ihrer Brucinsalze in zwei optisch active, spiegelbildisomere Säuren, F. 52°, $[\alpha]_D = \pm 81°$, zerlegt werden konnte. Die Säuren verdanken ihre optische Activität dem Bestehen einer enantiomorphen Molecularstructur. Tatsächlich enthält das Molecül der 4-Methylcyclohexylidenessigsäure,

$$\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\!\rangle C\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle C{::}C\langle\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\end{matrix} \qquad \begin{matrix}CH_3\\HCO_2\end{matrix}\!\rangle C{::}C\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle C\langle\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix},$$

in dem die in der Papierebene liegenden Bindungen durch ganze Striche, die in der zu dieser senkrecht stehenden Ebene liegenden Bindungen durch punktirte Linien angegeben sind, keine Symmetrieebene, oder mit anderen Worten Bild und Spiegelbild (s. o.) sind mit einander nicht zur Deckung zu bringen (A. **371**, 180; vgl. auch Bd. I).

1,3-Methylcyclohexadiënessigsäure $CH_3C_6H_6CH_2CO_2H$, F. 171°, aus 3-Methylcyclohexenon.

1,3,5-Dimethylcyclohexadiënessigsäure $(CH_3)_2C_6H_5CH_2CO_2H$, F. 151°, Kp.$_{15}$ 170°, aus 3,5-Dimethylcyclohexenon.

Anhang. Hexahydrophenylacetylencarbonsäuren: **Hexahydrophenylpropiolsäure** $C_6H_{11}C{:}C.CO_2H$, Kp.$_{16}$ 139°, aus Hexahydrophenylacetylennatrium und CO_2 (C. 1909 II, 208). **Hexahydrophenyltetrolsäure** $C_6H_{11}.CH_2.C{:}CO_2H$, F. 75°, aus Cyclohexylallylen (C. 1910 II, 387).

B. Hexahydrooxybenzoësäuren. **α-Oxycyclohexancarbonsäure,** *α-Oxyhexahydrobenzoësäure, Cyclohexanol-1-carbonsäure* $CH_2\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle C\langle{}^{CO_2H}_{OH}$, F. 106°, entsteht aus Cyclohexanon (S. 438) mit Blausäure und Salzsäure in Aether (C. 1909 II, 1869). **α-Oxy-3 methylcyclohexancarbonsäure,** Kp.$_{18}$ 164°, s. C. 1907 I, 1407. 2-, 3- und 4-Oxycylohexancarbonsäuren entstehen durch Reduction der Oxybenzoësäuren oder der Cyclohexanoncarbonsäuren mit Natrium und Alkohol. Sie treten meist in cis-transisomeren Formen

auf, von denen die cis-Formen der 3- und 4-Oxycyclohexancarbonsäuren beim Erhitzen meist leicht unter Wasserabspaltung in Lactone übergehen.

Hexahydrosalicylsäure, *Hexahydro-o-oxybenzoësäure* $CH_2\langle{CH_2-CH(OH) \atop CH_2-CH_2}\rangle CHCO_2H$, F. 111°, entsteht aus Hexahydroanthranilsäure mit salpetriger Säure und durch Reduction von β-Ketohexamethylencarbonsäureester (B. **27**, 2472, 2476).

Hexahydro-m-oxybenzoësäure, cis- F. 132°, trans- F. 120°, durch Reduction von m-Oxybenzoësäure (B. **29**, R. 549; C. 1907 I, 1408).

Hexahydro-p-oxybenzoësäure, F. 121°, aus 1,4-Cyclohexanoncarbonsäure (C. 1904 I, 1082).

2-, 4-, 5- und 6-**Methyl-3-oxycyclohexancarbonsäuren** sind aus den entsprechenden Oxytoluylsäuren erhalten worden (C. 1910 I, 270).

3-**Methyl-4-oxycyclohexancarbonsäure**, cis- F. 140°, trans- F. 116°, Lacton F. 47°, aus der entsprechenden Ketonsäure (C. 1909 I, 172).

4-**Methyl-4-oxycyclohexancarbonsäure**, F. 153°, Lacton F. 70°, aus 1,4-Cyclohexanoncarbonsäureester und CH_3MgJ (C. 1904 I, 1604).

Oxydihydrocyclogeraniumsäure, *δ-Oxycyclogeraniolancarbonsäure* $CH(OH)\langle{CH_2-CH(CH_3) \atop CH_2-C(CH_3)_2}\rangle CH.CO_2H$, cis(α) F. 145°, trans(α) F. 155°, Lacton F. 58°, cis(β) F. 158°, trans(β) F. 38°, entsteht in je zwei stereoisomeren Paaren durch Reduction von Isophoroncarbonsäureester (S. 457) mit Na und Alkohol. Durch Einwirkung wasserentziehender Mittel gehen sie sämtlich mehr oder weniger leicht in Δ^3-Cyclogeraniumsäure (S. 452) über (A. **366**, 151). — 3,5,5-**Trimethylhexahydrosalicylsäure**, F. 180°, $Kp._{10}$ 204°, aus Trimethyl-β-ketohexamethylencarbonsäure (S. 455) (C. 1903 II, 78).

Hexahydro-dioxybenzoësäure, aus Δ^1-Tetrahydrobenzoësäuredibromid (A. **271**, 280).

Dihydroshikimisäure, *Hexahydrotrioxybenzoësäure* $(HO)_3C_6H_8.CO_2H$, F. 175°, entsteht durch Reduction der Shikimisäure (s. d.) mit Natriumamalgam.

Chinasäure, *Hexahydro-tetraoxybenzoësäure* $(HO)_4.C_6H_7.CO_2H$, F. 162°, optisch activ, findet sich in den ächten Chinarinden, in den Kaffeebohnen, im Heidelbeerkraut und in geringer Menge im Wiesenheu und in den Zuckerrüben (C. 1901 I, 1317). Man gewinnt sie aus den Chinarinden als Nebenproduct des Chinins und setzt sie aus der Lösung ihres durch Umkrystallisiren gereinigten Kalksalzes durch Oxalsäure in Freiheit.

Sie zersetzt sich bei der Destillation in Phenol, Hydrochinon, Benzoësäure und Salicylaldehyd. Mit Wasser und Bleisuperoxyd gekocht geht sie in Hydrochinon, mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure in Chinon (S. 222) über. Durch Schmelzen mit Kali oder Natron giebt sie Protocatechusäure (S. 327). Bei der Gährung von chinasaurem Calcium durch Spaltpilze wird Protocatechusäure gebildet; erfolgt die Gährung bei Luftabschluss, so werden nur Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure erhalten. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wird die Chinasäure zu Benzoësäure reducirt.

Calciumsalz $(C_7H_{11}O_6)_2Ca + 10H_2O$. Methylester, F. 120°. Amid, F. 132°. Tetracetylaethylester $C_6H_7(O.COCH_3)_4.CO_2C_2H_5$, F. 135° (B. **22**, 1462).

Inactive Chinasäure entsteht aus ihrem Lacton, dem Chinid, durch Kochen mit Kalkmilch. Calciumsalz $(C_7H_{11}O_6)_2Ca + 4H_2O$.

Chinid $C_7H_{10}O_5$, F. 198°, optisch inactiv, wird durch Erhitzen der gewöhnlichen optisch activen Chinasäure auf 220—240° erhalten (B. **24**, 1296).

Dioxydihydroshikimisäure, *Hexahydro-pentaoxybenzoësäure* $(HO)_5C_6H_6.CO_2H$ schmilzt bei 156° unter Abspaltung von Wasser. Sie ist optisch inactiv und entsteht aus Dibromshikimisäure, die beim Eindampfen mit Wasser ein Bromlacton, F. 295°, mit Barytwasser die Dioxysäure giebt (B. **24**, 1294).

Shikimisäure, *Tetrahydrotrioxybenzoësäure* $(HO)_3C_6H_6.CO_2H$, F. 184°, findet sich in den Früchten von *Illicium religiosum* (s. Shikimol S. 396). Ihre Umwandlungsproducte, die Dihydro- und Dioxydihydroshikimisäure, sind weiter oben bereits beschrieben.

Hexahydrooxyphenylfettsäuren: 1,1-**Cyclohexanolessigsäure** $C_5H_{10}:C(OH).CH_2CO_2H$, F. 63°. 1,4-**Methylcyclohexanolessigsäure** $CH_3.C_5H_9:C(OH).CH_2.CO_2H$, α-Säure F. 141°, β-Säure F. 90°. 1,4-**Methylcyclohexanolpropionsäure** $CH_3.C_5H_9:C(OH).CH(CH_3).CO_2H$, F. 110°. Ihre Ester entstehen durch Condensation von Cyclohexanonen mit Bromfettsäureestern und Zink (vgl. S. 453 u. A. **360**, 26; **365**, 261).

Hexahydromandelsäure $C_6H_{11}.CH(OH).COOH$, F. 166°, aus Hexahydrophenylacetaldehydcyanhydrin (B. **41**, 2677).

Cyclohexylglycidester wie $[CH_2]_5:\overline{C.O.C}H.CO_2C_2H_5$, Kp.$_{17}$ 128°, und $[CH_2]_5:\overline{C.O.C}(CH_3)CO_2C_2H_5$, Kp.$_{40}$ 155°, entstehen durch Condensation von Cyclohexanonen und Chloressigester oder α-Chlorpropionsäureester mittelst Natriumaethylat.

Die durch Verseifung entstehenden Glycidsäuren zerfallen leicht in CO_2 und Aldehyde bez. Ketone (S. 428, 429) (C. 1906 I, 1423; 1907 II, 332).

C. Ketohydromonocarbonsäuren. 1,2-Cyclohexanoncarbonsäuren bez. deren Ester entstehen 1. durch cyclische Acetessigestercondensation von Pimelinsäureester und deren Alkylsubstitutionsproducten mittelst Natrium (A. **317**, 27); 2. aus den Cyclohexanonoxalestern, den Condensationsproducten der Cyclohexanone mit Oxalester, beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlenoxyd (A. **350**, 211); 3. durch Einwirkung von Natriumamid und CO_2 auf Cyclohexanone in aetherischer Lösung (C. 1910 II, 1378).

1,2-**Cyclohexanoncarbonsäure** $CH_2\langle{CH_2-CO \atop CH_2-CH_2}\rangle CH.CO_2H$, F. 80° unter CO_2-Absp. Aethylester Kp.$_{11}$ 107°, nach obigen Bildungsweisen; er ist wie der β-Ketopentamethylencarbonsäureester (S. 21) ein cyclisches Analogon des Acetessigesters: wird durch verd. Schwefelsäure zu Cyclohexanon, durch Kochen mit alkoholischem Kali wieder zu Pimelinsäure gespalten; giebt mit Natriumalkoholat und Jodmethyl 1-**Methyl-1,2-cyclohexanoncarbonsäureester**, Kp.$_{11}$ 108°, der durch alkoholisches Kali zu α-Methylpimelinsäure aufgespalten wird; mit Hydrazinen liefern diese β-Ketonsäureester *dicyclische Pyrazolon*derivate; mit Ammoniak bildet der 1,2-Cyclohexanoncarbonsäureester: Tetrahydroanthranilsäureester $C_6H_8(NH_2)CO_2R$, F. 74° (A. **317**, 93). Von besonderem Interesse ist 4-**Methyl-1,2-cyclohexanoncarbonsäureester** $CH_3.CH\langle{CH_2-CH_2 \atop CH_2-CO}\rangle CHCO_2C_2H_5$, Kp.$_{13}$ 123°, aus β-Methylpimelinsäureester oder 1,3-Methylcylohexanonoxalester; er liefert mit Natrium und Isopropyljodid 4-**Methyl-1-isopropyl-1,2-cyclohexanoncarbonsäureester** $CH_3CH\langle{CH_2-CH_2 \atop CH_2-CO}\rangle C\langle{C_3H_7 \atop CO_2C_2H_5}$, Kp.$_{14}$ 146°, aus dem durch Verseifen mit verd. SO_4H_2 *Menthon* (S. 484) entsteht (A. **342**, 198). — 3,5,5-**Trimethyl-1,2-cyclohexanoncarbonsäure**, F. 111° u. Z., entsteht aus Dihydroisoacetophoron durch Behandlung mit CO_2 und Na in Aether (C. 1902 II, 1372).

1,3-**Cyclohexanoncarbonsäure** $CH_2\langle{CO.CH_2 \atop CH_2.CH_2}\rangle CH.CO_2H$, F. 74°, entsteht

aus Tetrahydrooxyterephtalsäure beim Erhitzen auf 115° oder beim Kochen mit Wasser, oder durch Oxydation der m-Oxyhexahydrobenzoësäure in Form ihres Esters mit Natriumbichromat (B. 29, R. 550; C. 1910 I, 533).

1,4-**Cyclohexanoncarbonsäure** $CO<\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{smallmatrix}>CH.CO_2H + H_2O$, F. 68°, entsteht synthetisch durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf α,γ,ε-Pentantricarbonsäure und nachherige Destillation. Die Säure ist von Bedeutung als Ausgangsmaterial für die Synthese des α-Terpineols (S. 481) und Dipentens (S. 471) (C. 1904 I, 1082). 3-**Methyl-1,4-cyclohexanoncarbonsäure**, F. 94° s. C. 1909 I, 172.

Eine Anzahl von γ-Ketoncarbonsäuren sind durch Reduction der entsprechenden 1,4-Cyclohexenoncarbonsäureester (s. u.) mit Wasserstoff und colloidalem Palladium gewonnen worden (B. 42, 1627). 2-**Methyl-1,4-cyclohexanoncarbonsäureaethylester**, $Kp._{15}$ 128°. **Dihydroisophoroncarbonsäureester** tritt in zwei cistransisomeren Formen auf: α-Form, F. 44°, $Kp._{9}$ 125°, β-Form, flüssig, $Kp._{12}$ 137°, die freien Säuren α-F. 127°, β-F. 119°, entstehen auch durch Oxydation der Oxydihydrocyclogeraniumsäuren (S. 454), in deren trans-Formen sie durch Reduction mit Natrium und Alkohol übergehen.

1-**Acetylcyclohexancarbonsäureester** $CH_2<\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{smallmatrix}>C<\begin{smallmatrix}COCH_3\\CO_2C_2H_5\end{smallmatrix}$, Kp. 241 bis 245°, entsteht aus 1,5-Dibrompentan und Natriumacetessigester; liefert beim Kochen mit alkoholischem Kali Hexahydroacetophenon (S. 448) (B. 40, 3945). Analog entsteht der 2-**Methyl-1-acetylcyclohexancarbonsäureester** aus 1,5-Dibromhexan und Natriumacetessigester (B. 21, 737).

Hexahydrobenzoylessigester $C_6H_{11}.CO.CH_2.CO_2C_2H_5$, $Kp._{18}$ 136°, aus Hexahydrobenzoësäureester, Essigester und Natrium (C. 1908 II, 1687).

Cyclohexylacetessigester $C_6H_{11}CH(COCH_3)CO_2C_2H_5$, $Kp._{14}$ 126°, in schlechter Ausbeute aus Jodcyclohexan und Natriumacetessigester (B. 42, 2232).

Δ^6-1,2-**Cyclohexenoncarbonsäure**, *Dihydrosalicylsre* $CH_2<\begin{smallmatrix}CH_2-CO\\CH_2-CH\end{smallmatrix}>C.CO_2H$, F. 128°, ihr Aethylester, $Kp._{12}$ 103°, entsteht aus 1,2-Cyclohexanoncarbonsäureester durch Bromiren und Abspaltung von HBr aus dem α-Brom-1,2-cyclohexanoncarbonsäureester, $Kp._{13}$ 144°, durch Kochen mit Anilin. Beim Erhitzen mit Natronkalk zerfällt die Säure in CO_2 und Δ^2-Cyclohexenon (J. pr. Ch. [2] 80, 495).

Δ^2-1,4-Cyclohexenoncarbonsreester wie $CO<\begin{smallmatrix}CH=C-CH_3\\CH_2.CH_2\end{smallmatrix}>CH.CO_2R$, erhält man durch Einwirkung von Natriumaethylat auf Alkylidenbisacetessigester, unter gleichzeitiger Abspaltung einer Carboxylgruppe. Sie enthalten die Gruppirung des Glutaconesters (Bd. I) und lassen sich daher wie dieser durch Natriumalkoholat und Jodalkyl alkyliren. Die Ester treten in einer neutralen alkaliunlöslichen und einer sauren, alkalilöslichen Form auf. Durch Natriumaethylat können die ersteren in die letzteren umgewandelt werden. Durch Reduction mit Wasserstoff und colloidalem Palladium entstehen 1,4-Cyclohexanoncarbonsäureester. Die durch Verseifung erhaltenen Cyclohexenoncarbonsäuren zerfallen leicht in CO_2 und Δ^2-Cyclohexenone (vgl. S. 442).

2-**Methyl-**Δ^2-**1,4-cyclohexenoncarbonsäureester**
$CO<\begin{smallmatrix}CH=C-CH_3\\CH_2.CH_2\end{smallmatrix}>CH.CO_2.C_2H_5$, $Kp._{18}$ 155°, aus Methylenjodid und Natriumacetessigester oder durch Einwirkung von Natriumaethylat auf Methylenbisacetessigester (B. 30, 639; 41, 2943); liefert durch Anlagerung von Brom und Abspaltung von 2HBr o-Methyl-p-oxybenzoësäure (B. 38, 969). 2,6-**Dimethyl-**Δ^2-**1,4-cyclohexenoncarbonsäureester**, $Kp._{7}$ 140°, aus Aethylidenbisacetessig-

ester (A. **342**, 344). **Isophoroncarbonsäureester** $CO\langle{}^{CH=C(CH_3)}_{CH_2-C(CH_3)_2}\rangle CH.CO_2C_2H_5$, $Kp._{10}$ 136—140°, entsteht durch Anlagerung von Natriumacetessigester an Isopropylidenacetessigester. Beim Verseifen entsteht Isophoron, bei der Reduction mit Natrium und Alkohol ein Gemenge verschiedener stereoisomerer Oxydihydrocyclogeraniumsäuren (S. 454).

4-**Isopropyliden-1,2-cyclohexanoncarbonsäureester** $\frac{CH_3}{CH_3}\rangle C:C\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH}\rangle{}^{CO}_{CO_2C_2H_5}$ wurde durch cyclische Acetessigestercondensation aus dem γ-Isopropylidenpimelinsäureester erhalten (C. 1907 II, 1975).

5,5-**Dimethyl-Δ^1-1,3-cyclohexenonessigester** $(CH_3)_2C\langle{}^{CH_2-CO}_{CH_2-C}\rangle{}^{CH}_{CH_2CO_2C_2H_5}$, $Kp._{22}$ 171°, s. C. 1909 I, 853.

II. Hydroaromatische Dicarbonsäuren.

A. Hexahydrodicarbonsäuren. Je nach der Stellung der Carboxylgruppen zu einander zeigen diese Säuren das Verhalten von Dialkylmalonsäuren, s-Dialkylbernsteinsäuren, s-α-Dialkylglutarsäuren, s-α-Dialkyladipinsäuren.

Cyclohexan-1,1-dicarbonsäureester und **2-Methylcyclohexan-1,1-dicarbonsäureester** werden durch Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Pentamethylenbromid und Methylpentamethylenbromid erhalten. Die freien Säuren spalten beim Erhitzen CO_2 ab und gehen in Hexahydrobenzoësäure und Hexahydro-o-toluylsäure über. Die **2-Methylcyclohexan-1,1-dicarbonsäure** $CH_2\langle{}^{CH_2.CH(CH_3)}_{CH_2.CH_2}\rangle C(CO_2H)_2$ schmilzt bei 147°; die Cyclohexan-1,1-dicarbonsäure und ihr Ester scheinen noch nicht isolirt worden zu sein (B. **21**, 735; **26**, 2246).

Cyclohexylmalonsäureaethylester $C_6H_{11}.CH(CO_2C_2H_5)_2$, $Kp._{20}$ 164°, und **Cyclohexylcyanessigester**, $Kp._{23}$ 158°, entstehen in schlechter Ausbeute aus Brom- und Jodcyclohexan mit Natriummalonester bez. Cyanessigester. Die **Cyclohexylmalonsäure**, F. 177°, zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Hexahydrophenylessigsäure (C. 1905 II, 1430). **Hexahydrobenzylmalonester** $C_6H_{11}.CH_2.CH(CO_2C_2H_5)_2$, $Kp._{12}$ 145—155°.

Hexahydrophtalsäuren. Nach der Theorie von A. Baeyer (B. **23**, R. 577), die auf den räumlichen Vorstellungen von van't Hoff über die Bindung der C-Atome beruht, sind zwei geometrisch isomere Hexahydrophtalsäuren möglich. Die geometrische Isomerie ist verursacht durch die verschiedene Stellung der Carboxyle in Bezug auf die Ebene des Hexamethylenringes, weshalb die Isomeren als cis- und trans-Formen bezeichnet werden (vgl. S. 9 u. a. O.).

cis-**Hexahydro-o-phtalsäure**, *Hexamethylen-1,2-dicarbonsäure* $C_6H_{10}(CO_2H)_2$, F. 192°, Anhydrid, F. 32°, $Kp._{18}$ 145°, und trans-**Hexahydro-o-phtalsäure**, F. 215°, Anhydrid, F. 140°, entstehen nebeneinander bei der Reduction der Δ^1-Tetrahydro-o-phtalsäure; die trans-Säure wird auch durch Oxydation der o-Methylolhexahydrobenzoësäure (S. 451) erhalten. Die cis-Säure ist in Wasser leichter löslich als die trans-Säure. Das Anhydrid der trans-Säure wandelt sich beim andauernden Erhitzen auf 210—220° in das Anhydrid der cis-Säure um (A. **258**, 214). Die trans-Säure wurde mittelst ihres Chininsalzes in optisch active Componenten gespalten, d- und l-trans-Hexahydrophtalsäure $[\alpha]_D = +18{,}2°$ und $-18{,}5°$, F. 179—183°, Anhydrid F. 164° (B. **32**, 3046).

Hexahydroisophtalsäuren entstehen nebeneinander bei der Reduction der Isophtalsäure und beim Erhitzen von 1,1,3,3-Cyclohexantetracarbonsäure auf 200—220⁰. Das Calciumsalz der cis-Säure ist schwerer löslich. cis-Säure, F. 162⁰, geht mit Salzsäure auf 180⁰ erhitzt teilweise in die trans-Säure, F. 188⁰, über. Beide Säuren geben mit Acetylchlorid das Säureanhydrid, F. 119⁰ (B. **26**, R. 721).

Hexahydroterephtalsäuren entstehen durch Reduction von Hydrobromiden der Tetrahydroterephtalsäuren in Eisessig mit Zinkstaub, sowie durch Erhitzen der Cyclohexan-1,1,4,4-tetracarbonsäure auf 200—220⁰. In letzterem Fall entsteht die gegen 200⁰ schmelzende trans-Säure vorwiegend, in welche sich die bei 161⁰ schmelzende cis-Säure auch beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180⁰ verwandelt.

In der Löslichkeit erinnern die drei Paare von Hexahydrophtalsäuren an Fumar- und Maleïnsäure, auch sind sie auf ähnliche Weise ineinander überführbar. Man hat sie auch als *maleïnoïde* und *fumaroïde* Modificationen voneinander unterschieden.

α-Bromsubstitutionsproducte dieser Säuren hat man aus den Säurechloriden durch Behandlung mit Brom erhalten. Auch durch Addition von Bromwasserstoff und Brom an die entsprechenden Tetra- und Dihydrodicarbonsäuren entstehen bromsubstituirte Hexahydrocarbonsäuren.

Hexahydrohomoisophtalsäure $C_6H_{10}[1,3](COOH)(CH_2COOH)$, F. 158⁰, aus Homoisophtalsäure durch Reduction, giebt durch Destillation ihres Kalksalzes ein dicyclisches Keton $CH_2\left\langle\begin{array}{l}CH_2.CH\text{———}CO \\ CH_2.CH\text{—}\ \text{—}\dot{C}H_2\end{array}\right. >CH_2$ (?), vgl. Campher (S. 509) (B. **36**, 3610).

B. Tetrahydrodicarbonsäuren. Tetrahydro-o-phtalsäuren sind je nach der Lage der doppelten Bindung vier structurisomere theoretisch denkbar. Die beiden Modificationen, bei denen keine der beiden CO_2H-Gruppen an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom stehen, lassen noch je eine stereoisomere Modification voraussehen.

Δ¹-Tetrahydro-o-phtalsäure $\begin{array}{l}CH_2\text{—}CH_2\text{—}C.CO_2H \\ \dot{C}H_2\text{—}CH_2\text{—}\ddot{C}.CO_2H\end{array}$, F. 120⁰, Anhydrid, F. 74⁰, entsteht durch Destillation der Hydropyromellithsäure (S. 353). Durch Kaliumpermanganat wird sie zu Adipinsäure gespalten (A. **166**, 346; **258**, 203).

Δ²-Tetrahydro-o-phtalsäure $\begin{array}{l}CH_2\text{—}CH{=}C.CO_2H \\ \dot{C}H_2\text{—}CH_2\text{—}\dot{C}H.CO_2H\end{array}$, F. 215⁰, Anhydrid, F. 78⁰, ist durch Spaltung der aus *Sellerieöl* gewonnenen Sedanonsäure, einer o-*Valeryltetrahydrobenzoësäure*, erhalten worden (B. **30**, 503, 1419); sie entsteht ferner aus der Δ¹-Säure durch Kochen mit Kalilauge unter Verschiebung der doppelten Bindung, und durch Reduction von Phtalsäure oder Δ²˒⁶-Dihydrophtalsäure neben

trans-Δ⁴-Tetrahydro-o-phtalsäure $\begin{array}{l}CH\text{—}CH_2\text{—}CH.CO_2H \\ \ddot{C}H\text{—}CH_2\text{—}\dot{C}H.CO_2H\end{array}$, F. 216⁰, Anhydrid, F. 140⁰. Sie lässt sich mittelst Acetylchlorid von der Δ²-Säure trennen, da sie durch dieses Reagens in der Kälte allein in das ihr entsprechende Anhydrid verwandelt wird (A. **258**, 211).

cis-Δ⁴-Tetrahydro-o-phtalsäure, F. 174⁰. Sie entsteht durch Reduction der Δ²˒⁴-Dihydrosäure, sowie aus ihrem Anhydrid, F. 58⁰, in welches das Anhydrid der trans-Δ⁴-Säure beim Erhitzen übergeht (A. **269**, 202).

Tetrahydroisophtalsäuren. Es sind die drei theoretisch möglichen structurisomeren Säuren bekannt, von denen die eine noch in einer stereoisomeren Modification auftritt (C. 1905 I, 1320; II, 474).

$\Delta^1 = \Delta^2$-**Tetrahydroisophtalsäure** $\begin{array}{l}HO_2C.C{=\!=}CH - CHCO_2H\\ \dot{C}H_2{-}CH_2{-}\dot{C}H_2\end{array}$, F. 168°, entsteht durch Reduction von Isophtalsäure mit Natriumamalgam bei 45°. Ihr Anhydrid, F. 78°, bildet sich auch aus der Δ^3- und Δ^4-Säure beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid.

Δ^3-**Tetrahydroisophtalsäure** $\begin{array}{l}HO_2C.C{-\!-}CH_2{-}CHCO_2H\\ \ddot{C}H{-}CH_2{-}\dot{C}H_2\end{array}$, F. 244°, entsteht aus der Δ^2- und Δ^4-Säure beim Kochen mit conc. Kalilauge.

cis-Δ^4-**Tetrahydroisophtalsäure** $\begin{array}{l}HO_2C.CH{-}CH_2{-}CH.CO_2.H\\ \dot{C}H{=}CH{-}\dot{C}H_2\end{array}$, F. 165°, entsteht neben der Δ^2-Säure bei der Reduction der Isophtalsäure mit Natriumamalgam. Beim Erhitzen mit HCl auf 170° geht sie in die trans-Δ^4-**Tetrahydroisophtalsäure**, F. 226°, über.

Tetrahydro-terephtalsäuren sind je nach der Lage der doppelten Bindung zwei structurisomere denkbar, von denen die eine in zwei stereoisomeren Formen auftreten kann (s. o.).

Δ^2-**Tetrahydro-terephtalsäure** $CO_2H.CH\langle\begin{array}{l}CH{=\!=}CH\\ CH_2{-}CH_2\end{array}\rangle CH.CO_2H$ entsteht in zwei isomeren Formen, trans-Säure, F. 300°, cis-Säure, F. 150°, durch Reduction von $\Delta^{1,3}$- und $\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäure. Die cis-Säure ist in Wasser viel leichter löslich als die trans-Säure. Durch Kaliumpermanganat werden sie zu Bernsteinsäure oxydirt. Durch Kochen mit Natronlauge gehen beide Säuren, wie die $\beta\gamma$-Hydromuconsäure in $\alpha\beta$-Hydromuconsäure (s. Bd. I), über in:

Δ^1-**Tetrahydro-terephtalsäure** $CO_2H.CH\langle\begin{array}{l}CH_2{-}CH\\ CH_2{-}CH_2\end{array}\rangle C.CO_2H$, die über 300° schmilzt und sublimirt (A. **258**, 7).

C. Dihydrodicarbonsäuren. Dihydro-o-phtalsäuren sind je nach der Lage der doppelten Bindungen sechs structurisomere denkbar, von denen die eine in zwei stereoisomeren Formen auftreten kann.

$\Delta^{1,4}$-**Dihydro-o-phtalsäure** $\begin{array}{l}CH.CH_2.C.CO_2H\\ \ddot{C}H.CH_2.\ddot{C}.CO_2H\end{array}$, F. 153°, Anhydrid, F. 134°, entsteht beim andauernden Kochen von $\Delta^{2,4}$-Dihydrophtalsäure mit Essigsäureanhydrid (A. **269**, 204).

$\Delta^{2,4}$-**Dihydro-o-phtalsäure** $\begin{array}{l}CH.CH_2.CH.CO_2H\\ \ddot{C}H.CH:\dot{C}.CO_2H\end{array}$, F. 179°, Anhydrid, F. 103°, entsteht aus der Säure mit Essigsäureanhydrid in der Kälte. Die Säure bildet sich aus $\Delta^{2,6}$-Dihydro-o-phtalsäuredihydrobromid beim Kochen mit methylalkoholischem Kali.

$\Delta^{2,6}$-**Dihydro-o-phtalsäure** $\begin{array}{l}CH_2.CH:C.CO_2H\\ \dot{C}H_2.CH:\dot{C}.CO_2H\end{array}$, F. 215°, Anhydrid, F. 83°. Die Säure entsteht durch Reduction von Phtalsäureanhydrid mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung und beim Kochen der $\Delta^{2,4}$- und $\Delta^{3,5}$-Säure mit Natronlauge (vgl. auch B. **27**, 3185).

trans-$\Delta^{3,5}$-**Dihydrophtalsäure** $\begin{array}{l}CH:CH.CH.CO_2H\\ \dot{C}H:CH.\dot{C}H.CO_2H\end{array}$, F. 210°, entsteht durch Reduction von Phtalsäureanhydrid mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung. Die Säure wurde mittelst ihres Strychninsalzes in die optisch activen Componenten zerlegt. Beim Uebergang in die $\Delta^{2,6}$-Säure durch Kochen mit Natronlauge, sowie in die cis-$\Delta^{3,5}$-Säure beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid, verschwindet die optische Activität, da die entstehenden Säuren kein asymmetrisches C-Atom enthalten (C. 1907 I, 565).

cis-$\Delta^{3,5}$-**Dihydrophtalsäure**, F. 174°. Anhydrid, F. 99°, entsteht aus der trans-$\Delta^{3,5}$-Säure mit Essigsäureanhydrid.

Dihydroterephtalsäuren sind je nach der Lage der doppelten Bindungen vier structurisomere denkbar, von denen eine, die $\Delta^{2,5}$-Säure, in zwei stereoisomeren Formen auftritt. Sämmtliche Modificationen sind bekannt.

$\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäure $CO_2H.C\langle{}^{CH.CH=}_{CH_2.CH_2}\rangle C.CO_2H$ entsteht beim Erwärmen von α,α_1-Dibromhexahydroterephtalsäure und Δ^2-Tetrahydroterephtalsäuredibromid mit alkoholischem Kali (A. **258**, 23). Dimethylester, F. 85°.

$\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure $CO_2H.C\langle{}^{CH.CH_2}_{CH_2.CH}\rangle C.CO_2H$ entsteht aus Terephtalsäure und Natriumamalgam, beim Kochen der isomeren Dihydroterephtalsäuren mit Natronlauge (A. **251**, 272) und durch Reduction der p-Dichlor-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephtalsäure, dem Einwirkungsproduct von PCl_5 auf Succinylobernsteinsäureester, mit Natriumamalgam (B. **22**, 2112). Dimethylester, F. 130°, condensirt sich mittelst seiner CH_2-Gruppen mit Oxalester und mit Benzaldehyden bei Gegenwart von Natriumalkoholat zu Terephtalsäurederivaten: *Phtaliddicarbonsäure*, dem Lacton der Säure $(HOOC)_2C_6H_3CH(OH)COOH$, und *Benzylterephtalsäure* $(HOOC)_2C_6H_3CH_2C_6H_5$ (B. **36**, 842).

$\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäure entsteht beim Kochen von trans-$\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure mit Natronlauge. Dimethylester verharzt an der Luft (A. **258**, 18).

$\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure $CO_2H.CH\langle{}^{CH:CH}_{CH:CH}\rangle CH.CO_2H$, cis-Säure und trans-Säure entstehen durch Reduction von Terephtalsäure. Siehe auch $\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäure. trans-Diphenylester, F. 146°. cis-Dimethylester, F. 77° (A. **258**, 17); durch Erhitzen in CO_2-Atmosphäre bei Gegenwart von Palladiummohr zerfällt dieser Ester in Terephtal- und Hexahydroterephtalester (B. **36**, 2857).

D. und E. Oxy- und Ketohydrobenzoldicarbonsäuren. **α-Oxyhexahydro-isophtalsäure** $CH_2\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CO_2H.CH-CH_2}\rangle C\langle{}^{CO_2H}_{OH}$, und **$\alpha$-Oxyhexahydroterephtalsäure** $CO_2HCH\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle C\langle{}^{CO_2H}_{OH}$, cis-Säure, F. 169°, trans-Säure, F. 229°, entstehen aus den Cyanhydrinen der 1,3- bez. 1,4-Cyclohexanoncarbonsäure (S. 455) durch Verseifen (B. **22**, 2186; C. 1904 I, 1082).

m-Dioxyhexahydroisophtalsäure $CH_2\langle{}^{CH_2-C(OH)}_{CH_2-C(OH)}{}^{CO_2H}_{CO_2H}\rangle CH_2$, F. 217° unter Zersetzung. Anhydrid, F. 175°. Die Säure entsteht aus ihrem Nitril, dem Product der Addition von Blausäure an Dihydroresorcin (S. 440) (A. **278**, 49).

α,α_1-Dioxyhexahydroterephtalsäure ${}^{CO_2H}_{HO}\rangle C\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle C\langle{}^{CO_2H}_{OH}$, F. 122°, wurde durch Kochen ihres Dinitrils, F. 180° u. Z., des Additionsproductes von Blausäure an p-Diketohexamethylen (S. 441), mit Salzsäure erhalten (B. **40**, 2890).

Hexahydro-2,5-dioxyterephtalsäure $C_6H_8(OH)_2(COOH)_2$, Aethylester, F. 136°, wird neben **Tetrahydro-p-dioxyterephtalsäure**, Ester, $Kp._{14}$ 219°, durch Reduction des Succinylobernsteinsäureesters (S. 461) mit Natriumamalgam gewonnen. Der Dioxyhexahydroterephtalsäureester geht beim Destilliren zum Teil unter H_2O-Abspaltung in $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäureester (s. o.) über (B. **33**, 390).

Δ¹-Tetrahydro-2-oxyterephtalsäure oder *2-Ketohexamethylen-1,4-dicarbonsäure* $CO_2H.CH\langle{CH_2-C(OH) \atop CH_2-CH_2}\rangle C.CO_2H$ oder $CO_2H.CH\langle{CH_2-CO \atop CH_2-CH_2}\rangle CH.CO_2H$ entsteht durch Reduction von Oxyterephtalsäure (S. 350). Sie geht beim Erwärmen mit Wasser auf 60° unter Abspaltung von CO_2 in m-Ketohexahydrobenzoësäure (S. 455) über, deren Oxim auch aus Tetrahydrooxyterephtalsäure mit Hydroxylaminchlorhydrat entsteht (B. **22**, 2178).

Ketotetrahydrobenzolpolycarbonsäureester und m-Diketohexahydrobenzolcarbonsäureester oder Hydroresorcylsäureester sind in grösserer Anzahl auf synthetischem Wege aus 1,5-Diketon- bez. δ-Ketoncarbonsäureestern durch Wasser- oder Alkoholabspaltung erhalten worden; von ihnen ausgehend hat man eine Reihe von Keto-R-hexenen, Dihydroresorcinen, Tetrahydrobenzolen, Dihydrobenzolen u. a. m. dargestellt (vgl. S. 441 u. 442). Als Cyclohexanolondicarbonsäureester sind eine Anzahl von Alkylidenbisacetessigestern aufzufassen (S. 386).

Cyclohexanon-2,4-dicarbonsäureaethylester $CH_2\langle{CO-CH(CO_2C_2H_5) \atop CH_2-CH(CO_2C_2H_5)}\rangle CH_2$, Kp.$_{20}$ 180°, aus Pentan-α,γ,ε-tricarbonsäureester durch cyclische Acetessigestercondensation (S. 4) (C. 1907 I, 344).

Cyclohexanon-2,6-dicarbonsäuremethylester $CH_2\langle{CH_2-CH(CO_2CH_3) \atop CH_2-CH(CO_2CH_3)}\rangle CO$, Ketoform F. 125°, Enolform flüssig, aus Pentan-ω-tetracarbonester mit Natriumaethylat unter Abspaltung von Kohlensäureester (Privatmitteilung von H. Meerwein). **2-Methylcyclohexanon-2,6-dicarbonsäureaethylester**, Kp.$_{10}$ 160°, s. A. **350**, 214.

Succinylobernsteinsäure $CO_2H.CH\langle{CO-CH_2 \atop CH_2-CO}\rangle CH.CO_2H$ wird aus ihrem Diaethylester durch Verseifen mit der berechneten Menge Normalnatronlauge und aus 2,5-Dioxyterephtalsäure (S. 350) mit Natriumamalgam erhalten. Die trockene Säure geht bei 200° unter Abspaltung von $2CO_2$ in p-Diketohexamethylen (S. 441) über (B. **22**, 2168).

Succinylobernsteinsäurediaethylester, F. 126° (Dimethylester, F. 152°), entsteht durch Einwirkung von Kalium, von Natrium oder Natriumaethylat auf Bernsteinsäureester (A. **211**, 306), oder auf Bromacetessigester (A. **245**, 74), sowie von Cyansilber auf Jodacetessigester (A. **253**, 182) und durch Reduction von 2,5-Dioxyterephtalsäureester mit Zink und Salzsäure (B. **19**, 432).

Der Succinylobernsteinsäureester verhält sich ähnlich wie Phloroglucin. Er zeigt also manche Reactionen eines Ketons, entsprechend der Formel I des 2,5-Diketohexamethylencarbonsäureesters, während er sich andererseits wie ein Phenol verhält, entsprechend der Formel II des 2,5-Dioxydihydroterephtalsäureesters (B. **24**, 2692):

$$\text{I.}\quad CO_2C_2H_5.CH\langle{CO-CH_2 \atop CH_2-CO}\rangle CH.CO_2C_2H_5$$

$$\text{II.}\quad CO_2C_2H_5.C\langle{C(OH)-CH_2 \atop CH_2-C(OH)}\rangle C.CO_2C_2H_5.$$

Der Succinylobernsteinsäureester krystallisirt in hellgrünen, triklinen Prismen oder in farblosen Nadeln. Er ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Aether, leicht löst er sich in Alkohol zu einer hellblau fluorescirenden Lösung, die durch Eisenchlorid kirschrot gefärbt wird. Er löst sich in Alkalien mit gelber Farbe unter Ersatz von zwei Wasserstoffatomen durch Alkalimetall. Mit Phenylisocyanat vermag er sich nicht zu verbinden, während der structurähnliche β-Ketohexamethylencarbonsäureester (S. 455) mit

diesem Reagens sich zu $CH_2\langle{CH_2.CO \atop CH_2.CH_2}\rangle C{CONHC_6H_5 \atop CO_2R}$ verbindet (A. **317**, 104). Mit Hydroxylamin geht der Succinylobernsteinsäureester in saurer und alkalischer Lösung unter Abspaltung von CO_2 in **Chinondioximcarbonsäureester** $C_6H_3(NOH)_2CO_2C_2H_5$, F. 174°, über (B. **22**, 1283). Mit Phenylhydrazin giebt er eine Phenylhydrazinverbindung der Dihydroterephtalsäure (B. **24**, 2687: **26**, R. 590), mit Hydrazin: Hexahydrobenzo-3,4-dipyrazolon (s. d.) (B. **27**, 472), mit Ammoniumacetat den Diiminosuccinylobernsteinsäureester, F. 178°, der durch Brom zum p-Diamidoterephtalsäureester oxydirt wird (C. 1905 II, 1240). Siehe auch Dichlorhydroterephtalsäure (S. 460).

Aus Natriumsuccinylobernsteinsäurediaethylester wurden mit Jodalkylen folgende Verbindungen dargestellt (B. **26**, 232):

Diaethylsuccinylobernsteinsäureester: cis-Verb. flüssig; trans-Verb. F. 65°.
Di-n-propylsuccinylobernsteinsäureester: » » » » 86°.
Diisopropylsuccinylobernsteinsäureester: » » » »116°.
Methyl-n- und Methyl-isopropylsuccinylobernsteinsäureester, $Kp._{25}$ 195° bis 200°; s. synthetisches Terpen S. 475.

p-Dichlorchinondicarbonsäureester $C_6Cl_2O_2(CO_2C_2H_5)_2$, F. 195°, gelbgrüne Krystalle (B. **21**, 1761). Geht durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig über in:

p-Dichlorhydrochinondicarbonsäureester $C_6Cl_2H_2O_2(CO_2C_2H_5)_2$, der in zwei verschiedenen Formen krystallisirt, in farblosen Nadeln und gelbgrünen Tafeln (B. **20**, 2796; **21**, 1759; **23**, 260). Aehnlich verhalten sich Dibrom- und Dijodhydrochinondicarbonsäureester (B. **32**, 1742); vgl. auch die beiden Formen des 2,5-Dioxyterephtalsäureesters S. 350.

p-Dioxychinon-dicarbonsäureester $C_6(OH)_2O_2(CO_2C_2H_5)_2$, F. 151°, entsteht aus Dichlorhydrochinon-dicarbonsäureester durch Schütteln mit Natronlauge und aus Dioxyterephtalsäureester mittelst salpetriger Säure (B. **19**, 2385). Er krystallisirt in blassgelben Blättchen und intensiv grüngelben Prismen (B. **20**, 1307). Er reagirt sauer und bildet mit 2 Aeq. der Metalle Salze. Mit Hydroxylamin bildet er kein Dioxim, sondern ein Oxyammoniumsalz; ebenso mit Phenylhydrazin ein Phenylhydrazinsalz (B. **22**, 1290). Mit Phenylisocyanat vermag er nicht zu reagiren (B. **23**, 265). Beim Kochen mit Salzsäure zerfällt der Ester in CO_2 und Dioxychinon (S. 226). Durch Aufnahme von 2H-Atomen (durch Reduction mit schwefliger Säure) entsteht aus dem Ester der sog.

Tetraoxyterephtalsäureester $C_6(OH)_4(CO_2R)_2$ oder **Dioxychinon-dihydrodicarbonsäureester** $C_6H_2(O_2)(OH)_2(CO_2R)_2$, goldgelbe Blättchen, F. 178° (B. **20**, 2798). In alkalischer Lösung oxydirt er sich leicht an der Luft, durch Abgabe von 2H, zu dem Dioxychinondicarbonsäureester und giebt daher mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin dieselben Producte (B. **22**, 1291). Mit 4 Mol. Phenylisocyanat bildet er eine Tetracarbanilidoverbindung (B. **23**, 267).

Phloroglucindicarbonsäureester $CH_2\langle{CO-CH(CO_2C_2H_5) \atop CO-CH(CO_2C_2H_5)}\rangle CO$, F. 104°, entsteht durch Condensation von 3 Mol. Natriummalonsäureester beim Erhitzen auf 120—145° unter Abspaltung von Kohlensäureester, unter Zwischenbildung des Acetontricarbonsäureesters, sowie durch Condensation von Acetondicarbonsäureester und Malonester mit Natriumaethylat (B. **29**, R. 1117; **41**, 4171). Er verhält sich ähnlich wie Succinylobernsteinsäureester, löst sich unverändert in Alkalien und wird durch Eisenchlorid kirschrot gefärbt. Mit Essigsäureanhydrid bildet er ein Triacetylderivat, mit Hydroxylamin ein Trioxim (B. **21**, 1766), mit Phenylisocyanat entsteht ein Tricarbanilido-

derivat (B. 37, 4637). Mit Aetzalkali geschmolzen bildet er Phloroglucin (S. 217).

III. Hydrobenzoltricarbonsäuren. Hierher gehören die **Dioxyphenylessigdicarbonsäureester** $CO_2RCH\left\langle\begin{matrix}CO.C(CO_2R)\\CO.CH_2\end{matrix}\right\rangle CCH_2CO_2R$, Condensationsproducte der Acetondicarbonsäureester (C. 1900 II, 963) und der ähnlich gebaute

Dihydro-oxy-phenylessigdicarbonester

$CO_2C_2H_5.CH\left\langle\begin{matrix}CO{-}CH_2\\CH{:}C(CO_2C_2H_5)\end{matrix}\right\rangle CH.CH_2CO_2C_2H_5$, F. 82°, der durch Condensation von Glutaconester mittelst alkoholfreiem Natriumaethylat gebildet wird (B. 37, 2113).

Dihydromethyltrimesinsäure $CH\left\langle\begin{matrix}C(COOH){=}CH\\C(COOH){-}CH_2\end{matrix}\right\rangle C\left\langle\begin{matrix}CH_3\\COOH\end{matrix}\right.$ entsteht aus Brenztraubensäure beim Erhitzen mit Natronlauge. Die Säure ist das Zwischenproduct der Synthese von Uvitinsäure (S. 349) aus Brenztraubensäure. Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure giebt sie unter Abspaltung von CO_2 und 2H glatt Uvitinsäure; beim Schmelzen liefert sie neben Uvitinsäure: Dihydrouvitinsäure $C_6H_5(CH_3)(COOH)_2$, F. 236°, und verschiedene Tetrahydrouvitinsäuren. Bei der Reduction mit Natriumamalgam erhält man **Tetrahydromethyltrimesinsäure** $C_6H_6(CH_3)(COOH)_3$, F. 221° u. Z. (A. 305, 125).

IV. Hydrobenzoltetracarbonsäuren. Säuren, bei denen zwei Carboxylgruppen an demselben Kohlenstoffatom stehen, wurden synthetisch erhalten; aus der Dinatriumverbindung des Methylendimalonsäureesters mit Trimethylenbromid, sowie aus Dinatriumtrimethylendimalonsäureester mit Methylenjodid: Hexamethylen-1,1,3,3-tetracarbonsäureester, aus n-Butantetracarbonsäureester mit Aethylenbromid: Hexamethylen-1,1,4,4-tetracarbonsäureester (Perkin jun.; vgl. S. 6):

$$CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2{-}CNa(CO_2C_2H_5)_2\\CH_2{-}CNa(CO_2C_2H_5)_2\end{matrix}\right. + J_2CH_2 = CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2{-}C(CO_2C_2H_5)_2\\CH_2{-}C(CO_2C_2H_5)_2\end{matrix}\right\rangle CH_2 + 2NaJ.$$

1,1,3,3-**Hexamethylentetracarbonsäure** zersetzt sich bei 220° unter Abspaltung von $2CO_2$ in die Hexahydroisophtalsäure (B. 25, R. 159, 274).

Terpene.

Die *flüchtigen* oder *aetherischen Oele*[1]), die aus verschiedenen Pflanzen, namentlich Coniferen und Citrusarten, meist durch Destillation mit Wasserdampf, seltener durch Auspressen, oder durch Extraction mit leicht flüchtigen Lösungsmitteln oder Fetten gewonnen werden, enthalten neben anderen Verbindungen Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{10}H_{16}$, die man als Terpene bezeichnet.

Die Terpene, die als wichtige, manchmal hauptsächliche Bestandteile vieler für die Parfümerie technisch wertvoller aetherischer Oele eine besondere Bedeutung beanspruchen, stehen dem p-Cymol oder p-Isopropylmethylbenzol (S. 60), einige wenige dem m-Cymol, mehr oder weniger nahe.

---

[1]) E. Gildemeister und F. Hoffmann, Die aetherischen Oele. Leipzig 1910. F. W. Semmler, Die aetherischen Oele nach ihren chemischen Bestandteilen. Leipzig 1906—1907.

Die scharfe Kennzeichnung und damit die Möglichkeit der Unterscheidung der einzelnen Terpene verdankt man in erster Linie den sorgfältigen Arbeiten von O. Wallach[1]), durch welche Ordnung in dieses früher unübersehbare Gewirr von Kohlenwasserstoffen verschiedenster Herkunft gebracht wurde.

Die Terpene lassen sich nach ihrem Verhalten in zwei Gruppen einteilen. Die erste Gruppe bilden die zweifach ungesättigten *monocyclischen* Terpene, welche vier einwertige Atome oder Atomgruppen zu addiren vermögen und die als wahre Dihydro-p-cymole aufzufassen sind; zu diesen gehören das Limonen, Dipenten, Terpinolen, Terpinen und Phellandren. An diese schliessen sich das Sylvestren und Carvestren an, die ebenfalls zwei doppelte Bindungen enthalten, aber Abkömmlinge des m-Cymols sind.

Von diesen Dihydrocymolen sind die Terpene der zweiten Gruppe vor allem dadurch unterschieden, dass sie nur zwei einwertige Atome oder Atomgruppen addiren und demgemäss einen doppelten Kohlenstoffring enthalten müssen. Die wichtigsten Vertreter dieser *bicyclischen* Terpene sind das Camphen, Pinen, Fenchen und Sabinen. Einzelne Glieder beider Gruppen sind durch Uebergangsreactionen mit einander verknüpft. Völlig gesättigte, tricyclische Terpene sind bisher in den aetherischen Oelen nicht aufgefunden worden. In neuerer Zeit hat man auch Terpene $C_{10}H_{16}$ kennen gelernt, die keine geschlossene Kohlenstoffkette enthalten und die als *olefinische* oder *acyclische Terpene* von den eigentlichen cyclischen Terpenen unterschieden werden (B. **24**, 682).

Neben den *eigentlichen Terpenen* finden sich in den aetherischen Oelen häufig höher siedende Kohlenwasserstoffe, welche die gleiche procentische Zusammensetzung, aber ein höheres Moleculargewicht besitzen, die sog. *Sesquiterpene* $C_{15}H_{24}$, die *Diterpene* $C_{20}H_{32}$ und *Polyterpene* $(C_5H_8)_x$. Die gleiche procentische Zusammensetzung besitzt auch das *Isopren* C_5H_8, das durch Destillation von Kautschuk entsteht und zu den Terpenen in naher Beziehung steht, indem es sich z. B. leicht zum Dipenten (s. o.) polymerisirt. Man hat das Isopren daher auch als *Hemiterpen* bezeichnet.

Von den Terpenen leiten sich eine grosse Zahl von Alkoholen und Ketonen der allgemeinen Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$, $C_{10}H_{18}O$ und $C_{10}H_{20}O$ ab, die sich teilweise neben den Terpenen in den aetherischen Oelen finden, und die man unter dem Namen der Campherarten zusammenzufassen pflegt, da zu ihnen der technisch wichtige gewöhnliche oder Japancampher gehört. Den olefinischen Terpenen entsprechen die olefinischen Campherarten, den Sesquiterpenen die Sesquiterpencampher. An die Terpene und ihre Additionsproducte schliessen sich daher die Terpenalkohole und Terpenketone mit ihren Umwandlungsproducten.

Bei der Reindarstellung bez. Isolirung der Terpene begegnet man denselben Schwierigkeiten, die bei der Gewinnung der Dihydrobenzole hervorgehoben wurden. Man erhält fast stets ein Gemisch einander

---

[1]) O. Wallach, Terpene und Campher. Leipzig 1909.

sehr nahestehender, bindungsisomerer Kohlenwasserstoffe, es scheint sogar zweifelhaft, ob es bisher überhaupt gelungen ist, ein völlig einheitliches Terpen zu gewinnen. Die Aufklärung der Constitution der Terpene hat aus diesem Grunde besondere Schwierigkeiten bereitet, doch kann heute namentlich durch die Arbeiten von v. Baeyer, Perkin jun., Semmler, Wagner und besonders von Wallach die Structur der Mehrzahl der Terpene und ihre Beziehungen zu einander als sicher gestellt gelten. In manchen Fällen, so beim Dipenten, Terpinen, Sylvestren und Carvestren, ist bereits die vollständige Synthese, in anderen Fällen wie beim Pinen, Phellandren, Camphen und Fenchen wenigstens eine Partialsynthese geglückt.

Weit leichter gelingt die Isolirung und Reindarstellung der Campherarten, von denen viele durch grosses Krystallisationsvermögen ausgezeichnet sind, andere aus ihren characteristischen Derivaten leicht in reiner Form regenerirt werden können. Auch hier sind der Constitutionsaufklärung zahlreiche Totalsynthesen gefolgt vgl. z. B. Campher, Menthon, α-Terpineol u. a. Die Synthese ist hier, wie auch z. T. bei den Terpenen noch einen Schritt weiter gegangen, indem sie neue, bisher in den aetherischen Oelen nicht aufgefundene, den Naturproducten in Constitution und Verhalten nahestehende Verbindungen darstellte und so neue Terpene und Campherarten geschaffen hat.

Noch fast völlig ungelöst ist die Frage nach der Constitution der Sesquiterpene und Polyterpene und der von diesen abgeleiteten sauerstoffhaltigen Verbindungen.

Eigenschaften. Die eigentlichen Terpene sind in reinem Zustand farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeiten, nur wenige, z. B. das Camphen, sind bei gewöhnlicher Temperatur fest. Sie sieden unzersetzt zwischen 150—180°, sind mit Wasserdampf leicht flüchtig und besitzen einen characteristischen, oft angenehmen Geruch. Die meisten Terpene sind optisch activ, einige sind in zwei optisch activen, gleich stark aber entgegengesetzt drehenden Modificationen bekannt; auch ein racemisches Terpen hat man in dem Dipenten kennen gelernt.

Verhalten. 1. Die Terpene polymerisiren sich leicht.

2. Durch Säuren werden viele Terpene mit grosser Leichtigkeit in bindungsisomere Terpene umgelagert.

3. Manche Terpene oxydiren sich leicht schon durch den Sauerstoff der Luft (vgl. α-Pinen und β-Phellandren), wobei sie Neigung zum Verharzen zeigen (vgl. B. **29**, R. 658). Wichtig ist die Entstehung von Benzolderivaten aus Terpenen durch Oxydation. So entsteht aus dem Terpentinöl mit Jod: p-Cymol, mit Salpetersäure: p-Toluylsäure und Terephtalsäure, u. a. m.

4. Weiter oben wurde bereits auf die Bedeutung der Additionsreactionen für die Einteilung der Terpene hingewiesen:

a) Durch Addition von Wasserstoff gehen die Terpene in Hydroterpene über (B. **36**, 1033).

b) Durch Addition von Chlor und Brom, sowie von Halogenwasserstoffsäuren in Eisessig in der Kälte gehen die Terpene in Halogensubstitutionsproducte der Hydroterpene über. Dieselben sind zum Teil wohlkrystallisirte Verbindungen, die zur Characterisirung und Unterscheidung der Terpene dienen können. Umgekehrt können aus den Halogenwasserstoffadditions-

producten die Terpene durch Erhitzen mit Natriumacetat in Eisessig oder durch Erhitzen mit Basen, wie Anilin zurückgewonnen werden (vgl. B. **34**, 708). Diese Halogenverbindungen vermitteln den Uebergang der Terpene in Campheralkohole, aus denen sie andererseits z. T. gewonnen werden können.

c) Durch Einwirkung von Nitrosylchlorid NOCl (Tilden) oder von Alkylnitrit, Eisessig und Salzsäure auf Terpene entstehen gut gekennzeichnete Terpennitrosochloride; mit primären und secundären Basen gehen diese meist leicht zersetzlichen Nitrosochloride in beständige, und daher zur Characterisirung geeignetere Terpennitrolamine oder unter Abspaltung von Salzsäure in Nitrosoterpene über. Letztere vermitteln den Uebergang der Terpene in Terpenketone, vgl. Limonennitrosochlorid.

d) Mit N_2O_4 verbinden sich einige Terpene zu Nitrosaten $C_{10}H_{16}(NO).O.NO_2$; mit N_2O_3 zu Nitrositen $C_{10}H_{16}(NO).O.NO$, oder Pseudonitrositen (Nitriten) $C_{10}H_{16}(NO)NO_2$ (A. **332**, 313).

Die Nitrosochloride, Nitrosate und Nitrosite sind in festem Zustande bimolecular und daher richtiger als Bisnitrosochloride, Bisnitrosate und Bisnitrosite zu bezeichnen. In ihren Umsetzungen verhalten sie sich wie monomoleculare Verbindungen (B. **28**, 648; **29**, 10).

e) Durch Einwirkung von Ozon gehen die Terpene in Ozonide, durch verdünnte MnO_4K-Lösung unter Anlagerung von 2OH in Glycole über. Beide Reactionen sind zur Constitutionsaufklärung der Terpene von grosser Bedeutung.

Ueber Addition von Trichloressigsäure und von Formaldehyd an Terpene s. B. **29**, 695; **32**, 57.

Nomenclatur. In den meisten Fällen werden die Terpene und Campher mit Namen bezeichnet, die von der Pflanze, in dessen aetherischem Oel sie besonders reichlich vorkommen oder zuerst beobachtet wurden, abgeleitet sind. Da man zahlreiche früher für einheitlich gehaltene Terpene neuerdings als Gemische erkannte, so hat man die aus ihnen isolirten oder in ihnen nachgewiesenen Terpene unter Beibehaltung der ursprünglichen Namen durch Vorsetzung griechischer Buchstaben von einander unterschiden z. B. α-, β- und γ-Terpinen. In Anlehnung an die »Genfer Nomenclatur« schlug v. Baeyer vor, die cyclischen Terpene, die dasselbe Kohlenstoffskelett wie das p-Cymol enthalten, die sog. Dihydrocymole: *Terpadiëne* zu nennen; die Tetrahydrocymole wären dann als *Terpene*, das Hexahydrocymol als *Terpan* zu bezeichnen. Um den Terpenen, die nach diesem Vorschlag als Terpadiëne zu benennen wären, ihren Namen zu erhalten, will Wagner das Hexahydrocymol: *Menthan*, die Tetrahydrocymole: *Menthene* und die Dihydrocymole oder Terpene: *Menthadiëne* nennen (B. **27**, 1636 Anm.). Die letztere Bezeichnungsweise ist die gebräuchlichere geworden.

Um die Constitution der Dihydrocymole zu bezeichnen, versieht man die Kohlenstoffatome mit Zahlen:

$$\overset{7}{C}-\overset{1}{C}\langle\begin{matrix}\overset{2}{C}-\overset{3}{C}\\ \underset{6}{C}-\underset{5}{C}\end{matrix}\rangle\overset{4}{C}-\overset{8}{C}\langle\begin{matrix}\overset{9}{C}\\ \underset{10}{C}\end{matrix}.$$

Das Dihydrocymol der Formel $CH_3.C\langle\begin{matrix}CH-CH_2\\ CH_2-CH_2\end{matrix}\rangle C=C(CH_3)_2$ würde z. B. als $\Delta^{1,4(8)}$-Menthadiën, das Dihydrocymol $CH_3.C\begin{matrix}CH-CH_2\\ CH_2-CH\end{matrix}\rangle C.CH(CH_3)_2$ als $\Delta^{1,4}$-Menthadiën zu bezeichnen sein.

Ueber die Nomenclatur der bicyclischen Terpene s. S. 493.

Wir behandeln die Terpene in folgenden Gruppen:

A. Olefinische Terpen- oder Terpenogengruppe.
B. Monocyclische Terpen- oder Menthangruppe.
C. Bicyclische Terpengruppen:
  I. Sabinan- oder Tanacetangruppe.
  II. Carangruppe.
  III. Pinangruppe.
  IV. Camphangruppe.
D. Sesquiterpen- und Polyterpengruppe.

An die Kohlenwasserstoffe jeder Gruppe schliessen sich die Alkohole und Ketone, die sog. *Campher.*

A. Olefinische Terpen- oder Terpenogengruppe.

Unter diesem Namen werden eine Reihe olefinischer Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde und Säuren mit offener Kette zusammengefasst, die sich in aetherischen Oelen finden oder Umwandlungsproducte der aus diesen gewonnenen Körper sind. Sie sind dadurch ausgezeichnet, dass sie sich meist leicht in hydroaromatische, terpenartige oder aromatische Substanzen überführen lassen.

1. **Olefinische Terpene: Myrcen** $C_{10}H_{16} = (CH_3)_2C{:}CH.CH_2.CH_2C({:}CH_2).CH{:}CH_2$ oder $CH_2{:}C(CH_3).CH_2.CH_2.CH_2.C({:}CH_2).CH{:}CH_2$, $Kp._{20}$ 67°, D_{15} 0,8025, $n_D = 1{,}4673$, findet sich im Bayöl neben l-Phellandren (S. 474) und aromatischen Phenolen der Zimmtreihe, und im aetherischen Oel von *Lippia citriodora.* Wahrscheinlich ist auch das aus dem Hopfenöl isolirte Terpen mit dem Myrcen identisch (C. 1903 I, 1028). Künstlich entsteht es durch Abspaltung von Wasser aus dem Linalool (S. 468) beim Erhitzen mit SO_4KH. Es addirt vier Atome Brom; durch Reduction mit Na und Alkohol entsteht **Dihydromyrcen** $C_{10}H_{18}$, Kp. 172°, Tetrabromid, F. 88°, das durch Eisessig-Schwefelsäure in das isomere Cyclodihydromyrcen umgewandelt wird (B. **34**, 3126). Durch Erhitzen unter Druck auf 300° wird Myrcen polymerisirt zu Dimyrcen, $Kp._{13}$ 160—200°, und nicht destillirbaren Polymyrcenen; das Dimyrcen giebt mit N_2O_3 ein Nitrosit $(C_{10}H_{15}N_3O_7)_2$, welches mit dem gleich zusammengesetzten Nitrosit aus Kautschuk (S. 527) identisch zu sein scheint (B. **35**, 3264).

Ocimen $C_{10}H_{16} = (CH_3)_2C{:}CH.CH_2.CH{:}C(CH_3)CH{:}CH_2$ (?), $Kp._{30}$ 81°, D_{15} 0,8031, wurde aus dem aetherischen Oel von *Ocimum Basilicum* gewonnen. Es ist vom Myrcen nur durch die Lage einer Doppelbindung unterschieden, da es durch Na und Alkohol unter Aufnahme von zwei H-Atomen zu Dihydromyrcen reducirt wird. Bei der Oxydation mit Ozon entstehen neben anderen Producten Aceton, Methylglyoxal und Malondialdehyd (C. 1907 II, 679; 1909 I, 373).

Anhydrogeraniol $C_{10}H_{16}$, Kp. 172—176°, D_{30} 0,8232, $n_D = 1{,}4835$, aus Geraniol durch Kaliumbisulfat bei 170°, addirt 6 Atome Brom (B. **24**, 682). **Linaloolen** $C_{10}H_{18}$, Kp. 165—168°, D_{20} 0,7882, $n_D = 1{,}455$, entsteht durch Reduction von Linalool (s. u.) (B. **27**, 2520).

Zu den olefinischen Terpenen oder Terpenogenen ist ferner das **Isopren** C_5H_8, Kp. 37° (s. Bd. I), ein Destillationsproduct des Kautschuks (S. 527) rechnen, welches man auch durch Leiten von Terpentinöldämpfen durch dunkelrotglühende Röhren darstellen kann (A. **383**, 228). Ueber seine Synthese durch Abbau von β-Methylpyrrolidin s. dieses. Das Isopren be-

steht zur Hauptsache aus β-*Methyldivinyl* $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_2}\!\!>\!C{-}CH{=}CH_2$, addirt 2 Mol. HBr unter Bildung von Dimethyltrimethylenbromid und polymerisirt sich leicht zu Dipenten (S. 471) (J. pr. Ch. [2] **55**, 1; C. 1900 II, 331):

$$2\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_2}\!\!>\!C{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_2}\!\!>\!C{-}CH\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CH_2{-}CH}{\diagdown CH_2{-}CH_2}\!\!>\!CCH_3.$$

Unter anderen Bedingungen wird das Isopren zu Parakautschuk polymerisirt vgl. S. 527.

2. **Olefinische Terpenalkohole: d-Citronellol** $C_{10}H_{20}O = CH_2{:}C(CH_3)CH_2.CH_2.CH_2CH(CH_3)CH_2.CH_2OH$ (?), $Kp._{15}$ 113—114°, wurde zuerst durch Reduction des d-Citronellals erhalten; in der Natur findet es sich im Java-Citronellöl. Es ist ein farbloses, angenehm rosenartig riechendes Oel. Seine Constitution folgert man aus seinem Zusammenhang mit dem d-Citronellal. Ein dem d-Citronellol sehr ähnlicher, aber linksdrehender Alkohol, das **l-Citronellol**, l-*Rhodinol* findet sich neben Geraniol in verschiedenen Rosen-, Geranium- und Pelargoniumölen. Es ist wahrscheinlich mit dem d-Citronellol bindungsisomer im Sinne der Formel $(CH_3)_2C{:}CH.CH_2.CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2OH$, da es durch Oxydation in einen mit dem d-Citronellal isomeren Aldehyd, das Rhodinal (S. 469), übergeht. Doch ist die Frage nach der Constitution der Citronellole nicht als abgeschlossen zu betrachten. Ein **i-Citronellol**, i-*Rhodinol*, $Kp._{10}$ 110°, wurde durch Reduction der synthetisch erhaltenen Geraniumsäure (S. 470) dargestellt (B. **29**, 923; **30**, 33; C. 1904 II, 440; vgl. B. **29**, R. 785).

Geraniol $C_{10}H_{18}O = (CH_3)_2C{:}CH.CH_2.CH_2.C(CH_3){:}CH.CH_2OH$, $Kp._{17}$ 120 bis 122°, bildet den alkoholischen Hauptbestandteil des Geraniumöls, Rosenöls, Pelargoniumöls, Palmarosaöls, Lemongrasöls u. a. m. und ist der am weitesten verbreitete aliphatische Terpenalkohol (B. **29**, R. 785); es giebt eine characteristische, krystallisirte Verbindung mit Chlorcalcium, die zur Abscheidung des Geraniols aus aetherischen Oelen dienen kann; es ist optisch inactiv und steht zum Citral im selben Verhältnis, wie das Citronellol zum Citronellal. Mit der Synthese des Citrals ist auch diejenigedes Geraniols verwirklicht. Ein mit dem Geraniol wahrscheinlich stereoisomerer Alkohol, das

Nerol, Kp. 225°, D_{15} 0,880, wurde im Neroli-, Petitgrain-, Bergamott- und Linaloëöl, teils in freiem Zustande, teils verestert aufgefunden. Es unterscheidet sich von dem ihm sonst ausserordentlich ähnlichen Geraniol durch die Unfähigkeit zur Bildung einer festen Chlorcalciumverbindung, sowie durch die Bildung eines krystallinischen Tetrabromids, F. 119°. Geraniol und Nerol stehen zu einander wahrscheinlich im gleichen Verhältnis wie Citral-a und Citral-b, und zwar scheint das Geraniol dem Citral-a, das Nerol dem Citral-b zu entsprechen (B. **39**, 1780).

l-Linalool, *Licareol* $C_{10}H_{18}O = (CH_3)_2C{:}CH.CH_2.CH_2.C(CH_3)(OH).CH{:}CH_2$, Kp. 197—199°, D_{20} 0,8702, $n_D = 1{,}4695$, findet sich im Linaloëöl aus *Licari kanali*, Lavendelöl, Bergamottöl, Limettöl, Origanumöl u. a.; **d-Linalool**, *Coriandrol* im Corianderöl, Pomeranzenöl und Orangenblütenöl.

Durch Reduction mit Ni und Wasserstoff gehen Geraniol und Linalool, sowie auch der oben erwähnte Terpenkohlenwasserstoff das Ocimen in das gleiche 2,6-Dimethyloctan über, wodurch bewiesen ist, dass allen diesen Verbindungen dasselbe Kohlenstoffgerüst zu Grunde liegt (B. **41**, 2084).

Durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure werden die Linaloole glatt, das Geraniol weniger glatt in inactives *Terpinhydrat* (S. 479) übergeführt (B. **28**, 2137). Durch Einwirkung von Ameisensäure oder Eisessig-Schwefelsäure werden Geraniol schwierig, die Linaloole leichter in festes

α-Terpineol, F. 35° (S. 481), umgewandelt; Linalool wird dabei teilweise zu Geraniol isomerisirt, umgekehrt kann Geraniol in inactives Linalool übergeführt werden (J. pr. Ch. [2] **60**, 244). Neben oder statt Terpinhydrat und Terpineol werden bei energischerer Einwirkung der Agentien Terpene, wie *Terpinolen* (S. 472) und *Terpinen* (S. 473) erhalten. Durch Behandlung von Geraniolestern mit conc. Säuren entsteht Cyclogeraniol, der dem Cyclocitral (S. 447) entsprechende Alkohol (C. 1903 I, 266).

Die Constitution dieser Verbindungen sowie der entsprechenden Aldehyde und Säuren (s. u.) ist hauptsächlich aus ihrer Umwandlung in *Methylheptenon* $(CH_3)_2C{:}CH.CH_2CH_2COCH_3$ erschlossen worden, welches bereits im ersten Band dieses Werkes beschrieben wurde; andrerseits hat das Methylheptenon auch zum Aufbau einiger hierher gehöriger Substanzen gedient; durch Condensation mit Zn und Allyljodid liefert es **Homolinalool** $(CH_3)_2C{:}CH.CH_2.CH_2 C(CH_3)OH.CH_2.CH{:}CH_2$, $Kp._{14}$ 102—104° (B. **29**, 693; vgl. C. 1899 I, 24). α-Alkylgeraniole werden aus Citral und Alkylmagnesiumverbindungen gewonnen (C. 1904 II, 624).

3. Olefinische Terpenaldehyde: Citronellal $C_{10}H_{18}O = CH_2{:}C(CH_3).CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CHO$ (I) und $(CH_3)_2C{:}CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2CHO$ (II), Kp. 205°—208°, findet sich in seiner rechtsdrehenden Form im Citronellöl, Melissenöl, im Oel von *Eucalyptus maculata var. citriodora* u. a. m. (B. **29**, 904), l-Citronellal wurde bisher nur im *Java lemon olie* nachgewiesen. Characteristisch für das Citronellal ist die Leichtigkeit, mit der es durch Essigsäureanhydrid und auch schon beim Aufbewahren (C. 1900 I, 195; B. **32**, 825) zu einem dem Pulegol, dem Reductionsproducte des Pulegons (S. 487), isomeren Terpenalkohol, dem sog. *Isopulegol* condensirt wird (s. u.) (B. **30**, 22; **32**, 3257). Durch Reduction liefert Citronellal d-Citronellol (s. o.). Durch Oxydation mit MnO_4K wird das Acetal des Citronellals in wässriger Lösung in Aceton und den Halbaldehyd der β-Methyladipinsäure gespalten, in Acetonlösung aber zu etwa 80 pct. in einen Dioxyaldehyd übergeführt, der durch weitere Oxydation mit CrO_3 einen Oxydialdehyd und schliesslich einen Ketoaldehyd $CH_3COCH_2.CH_2.CH_2CH(CH_3).CH_2CHO$ liefert (B. **34**, 2981). Bei der Oxydation des Citronellals mit Ozon erhält man, jedoch nicht in quantitativer Ausbeute, Aceton und β-Methyladipinsäure. Es scheint danach in dem natürlich vorkommenden Citronellal ein Gemisch zweier, einander sehr ähnlicher, im Sinne obiger Formeln bindungsisomerer Aldehyde vorzuliegen (B. **41**, 2187).

Ein dem Citronellal nahe verwandter, linksdrehender Aldehyd, das **Rhodinal** (B. **29**, R. 352; C. 1902 II, 95), dem obige Formel II zugeschrieben wird, entsteht durch Oxydation des l-Citronellols (S. 468). Er unterscheidet sich von dem Citronellal vor allem dadurch, dass er bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid nicht in Isopulegol, sondern in ein cyclisches Keton, das *Menthon* (S. 484) umgewandelt wird. Folgende Formeln veranschaulichen den verschiedenen Verlauf der Isomerisation:

```
H2C=C—CH3           H2C=C—CH3            H3C—C—CH3           H3C—CH—CH3
     CH2                 CH                    CH                   CH
    /                   / \                   /                    / \
H2C   CHO   ——→   H2C     CHOH          H2C   CHO   ——→   H2C      CO
 |     |           |       |             |     |           |       |
H2C   CH2         H2C     CH2           H2C   CH2         H2C     CH2
   \ /               \   /                 \ /               \   /
  CH.CH3            CH.CH3               CH.CH3             CHCH3
Citronellal        Isopulegol           Rhodinal           Menthon.
```

Der umgekehrte Vorgang vollzieht sich bei der Belichtung einer wässrig-alkoholischen Lösung des Menthons. Hierbei entsteht unter Ring-

öffnung ein dem Citronellal sehr ähnlicher, aber niedriger (115°) siedender ungesättigter Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ (B. **40**, 2421). Derselbe ist vielleicht identisch mit dem durch Aufspaltung des Menthonoxims (S. 485) erhaltenen als *Menthocitronellal* bezeichneten Aldehyd (A. **296**, 131).

Citral, *Geranial* $C_{10}H_{16}O = (CH_3)_2C{:}CH.CH_2.CH_2.C(CH_3){:}CH.CHO$, Kp. 228—229°, bildet ein schwach gelb gefärbtes, citronenartig riechendes Oel; es findet sich im Citronenöl, Verbenaöl und besonders reichlich im Lemongrasöl, aus dem es technisch gewonnen wird, und vielen anderen aetherischen Oelen; es entsteht auch durch Oxydation von Geraniol (C. 1908 I, 1375); synthetisch ist es durch Destillation von Geraniumsäure (s. u.) und Calciumformiat darstellbar (B. **31**, 827). Das natürlich vorkommende Citral besteht aus zwei structuridentischen, stereoisomeren Formen: Citral a und b, welche durch die verschieden leichte Condensationsfähigkeit mit Cyanessigsäure zu *Citralidencyanessigsäuren*, F. 122° und 95°, getrennt werden können (B. **33**, 877). Mit β-Naphtylamin und Brenztraubensäure condensirt sich Citral zu der characteristischen *Citrylnaphtocinchoninsäure* (s. d.), F. 197° (B. **31**, 3195). Aehnlich dem Zimmtaldehyd (S. 399) vereinigt sich Citral mit Sulfiten ausser zu der norm. *Bisulfit*verbindung unter Addition von $2SO_3HNa$ an die Olefinbindungen zu Salzen der *Citraldihydrodisulfonsäure* (B. **31**, 3278). Durch Kochen mit Sodalösung wird Citral in Methylheptenon (s. o.) und Acetaldehyd gespalten (C. 1897 I, 495), durch Ozon zu Aceton, Laevulinaldehyd bez. Laevulinsäure und Glyoxal (?) oxydirt (B. **40**, 2823). Durch Behandlung mit Kaliumbisulfat, HJ-Säure, Essigsäure u. a. wird es unter Abspaltung von H_2O in *Cymol* übergeführt. Behandelt man dagegen Abkömmlinge des Citrals, bei denen der Uebergang in Cymol ausgeschlossen ist, wie Citralidenanilin (C. 1901 II, 716), Citraliden-essigsäure, -cyanessigsäure, -acetessigester u. a. mit conc. SO_4H_2 oder PO_4H_3, so entstehen Abkömmlinge des *Cyclocitrals*, eines Trimethyltetrahydrobenzaldehyds (S. 447). In analoger Weise geht das durch Condensation von Citral mit Aceton entstehende sog. **Pseudojonon** $(CH_3)_2C{:}CH.CH_2.CH_2.C(CH_3){:}CHCH{:}CHCOCH_3$, $Kp._{12}$ 143—145°, unter der Einwirkung von conc. SO_4H_2 in ein hydroaromatisches Keton, das **Jonon** (S. 449) über; vgl. auch Cyclodihydromyrcen (S. 467), Cyclogeraniol (S. 469), Cyclogeraniumsäure (S. 452), und Cyclogeraniolen (S. 431).

4. **Olefinische Terpensäuren: Citronellsäure** (*Rhodinasäure* B. **29**, R. 352) $CH_2{:}C(CH_3).CH_2.CH_2.CH_2CH(CH_3).CH_2COOH$ und $(CH_3)_2C{:}CH.CH_2.CH_2CH(CH_3)CH_2COOH$, $Kp._{10}$ 143,5°, wird aus ihrem Nitril, das durch Wasserentziehung aus Citronellaldoxim entsteht, oder durch Oxydation von Citronellal erhalten, in das sie durch Destillation ihres Kalksalzes mit ameisensaurem Kalk wieder zurückgeführt werden kann. Aus der Geraniumsäure wird sie durch Reduction mit Na und Amylalkohol erhalten (B. **31**, 2899). Durch Reduction ihres Esters mit Na und Alkohol entsteht i-Citronellol (S. 468), wodurch die Verwandtschaft der Citronellol- und Geraniolreihe bewiesen ist.

Geraniumsäure $(CH_3)_2C{:}CH.CH_2.CH_2C(CH_3){:}CHCOOH$, $Kp._{13}$ 153°, entsteht ebenso aus Citral; sie ist auch synthetisch aus Methylheptenon (S. 469) mit Jodessigester oder Bromessigester und Zink dargestellt worden (B. **29**, R. 222; **31**, 825). Durch Schwefelsäure wird sie in die isomere hydroaromatische *Cyclogeraniumsäure* (S. 452) umgewandelt. Durch Erhitzen unter gewöhnlichem Druck liefert die Geraniumsäure Geraniolen C_9H_{16}, das durch Schwefelsäure zu Cyclogeraniolen (S. 431) isomerisirt wird (A. **324**, 101).

B. Monocyclische Terpen- oder Menthangruppe.

1. Kohlenwasserstoffe. Zu dieser Gruppe gehören die teils optisch activen, teils inactiven oder racemischen Terpene: *Limonen, Dipenten, Terpinolen*, α-, β- und γ-*Terpinen*, α- und β-*Phellandren* und das synthetisch gewonnene $\Delta^{2,4}$-*Menthadiën*, die sämmtlich als Dihydro-p-cymole, ferner *Sylvestren* und *Carvestren*, die als Dihydro-m-cymole aufzufassen sind. Zahlreiche Uebergänge und Umwandlungen verknüpfen die einzelnen Terpene miteinander, von denen bereits mehrere auf kernsynthetischem Wege dargestellt werden konnten (vgl. S. 465).

Limonen- und Dipentengruppe. Limonen

$C_{10}H_{16} = CH_3C{<}{\scriptstyle CH-CH_2 \atop \scriptstyle CH_2-CH_2}{>}CH.C{<}{\scriptstyle CH_2 \atop \scriptstyle CH_3}$ ist in drei Modificationen bekannt, als d-Limonen, l-Limonen und [d+l]-Limonen oder Dipenten.

d-**Limonen,** *Citren, Hesperiden, Carven,* gehört neben dem Pinen zu den am weitesten verbreiteten Terpenen. Es findet sich im *Pomeranzen*schalenöl von *Citrus Aurantium*, im *Citronenöl, Bergamottöl, Kümmelöl, Dillöl, Sellerieöl* u. a. m. Kp. 175°, $[\alpha]_D = +106{,}8^0$ ($+125^0$ 36′ s. C. 1899 I, 1241). l-**Limonen** findet sich im *Fichtennadelöl, Edeltannenöl, Elemiöl,* im russischen *Pfeffermünzöl* u. a. Kp. 175°, $[\alpha]_D = -105^0$. Ueber die Gewinnung des l-Limonens aus d-Carvon s. B. **33**, 735 und S. 483.

Beide Limonene sind angenehm citronenartig riechende Flüssigkeiten, D_{20} 0,846. Sie unterscheiden sich, ebenso wie ihre Abkömmlinge, fast nur durch ihr entgegengesetztes Drehungsvermögen (A. **252**, 144). Mit trockenem Brom bilden die beiden activen Limonene Tetrabromide, F. 104°, die gleich grosses, aber entgegengesetztes Drehungsvermögen, $[\alpha]_D = 73^0$ ungefähr, besitzen. Mit feuchten Halogenwasserstoffsäuren entstehen aus den optisch activen Limonenen die Additionsproducte des [d+l]-Limonens oder Dipentens. Durch Einleiten von trockenem HCl in eine Schwefelkohlenstofflösung von Limonen gelingt es, ein Monochlorhydrat zu erhalten, das bei der Reduction mit Na und Alkohol in der Kälte Carvomenthen (S. 476), beim Behandeln mit verdünntem Alkali oder Natriumacetat optisch actives α-Terpineol liefert (B. **36**, 1036; A. **350**, 154). Durch vorsichtige Oxydation mit MnO_4K wird Limonen in den vierwertigen Alkohol Limonetrit $C_{10}H_{16}(OH)_4$ (S. 481) übergeführt. Erhitzt man die optisch activen Limonene auf höhere Temperatur, so gehen sie in Dipenten über.

Besondere Bedeutung beanspruchen die Nitrosochloride der Limonene (B. **28**, 1308; **29**, 10; C. 1905 I, 1643). Aus d- und l-Limonen entstehen je zwei chemisch identische, aber mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften behaftete Nitrosochloride, aus denen durch Umsetzung mit Basen oder Cyankali isomere Nitrolamine und Nitrosocyanide gewonnen werden:

α,d- und l-**Limonen-Nitrosochlorid,** F. 103°, $[\alpha]_D = \pm 313^0$.
β,d- und l-**Limonen-Nitrosochlorid,** F. 105°, $[\alpha]_D = \pm 240^0$.

Alle vier Nitrosochloride geben beim Erhitzen mit Natriummethylat Carvoxim, F. 72° (S. 489), und zwar entsteht aus den l-Limonennitrosochloriden d-Carvoxim, aus den d-Limonennitrosochloriden l-Carvoxim (vgl. auch B. **43**, 519).

[d+l]-**Limonen, Dipenten,** *Cinen*, Kp. 175°, D. 0,853 (B. **28**, 2145; **29**, 4; **33**, 1457). Das Dipenten findet sich neben Cineol (S. 479)

im *Oleum cinae.* Es entsteht aus d-Limonen, l-Limonen, Pinen und Camphen durch Erhitzen auf 250—300° und findet sich daher in dem unter Anwendung höherer Temperaturen gewonnenen russischen und schwedischen Terpentinöl. Es entsteht durch Destillation von Kautschuk (*Kautschin*) und durch Polymerisation des zugleich gebildeten Isoprens C_5H_8 (S. 467) (A. **227**, 295). Es entsteht ferner durch Vermischen gleich grosser Mengen von d- und l-Limonen, sowie durch Kochen von Pinen mit alkoholischer Schwefelsäure. Durch Wasserentziehung wird Dipenten aus Linalool bez. Terpinhydrat (S. 468 u. 479), Terpineol (S. 481) und Cineol (S. 479) erhalten. Kernsynthetisch wurde das Dipenten aus dem synthetisch bereiteten α-Terpineol (S. 481) durch Erhitzen mit Kaliumbisulfat dargestellt (C. 1904 I, 1604).

In reinem Zustand gewinnt man es aus seinem Dichlorhydrat durch Erhitzen mit Anilin oder mit Natriumacetat in Eisessig (B. **40**, 603).

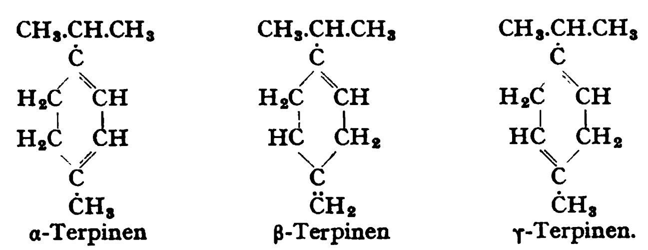
Das reine Dipenten bildet eine angenehm citronenartig riechende Flüssigkeit. Obgleich beständiger als die meisten anderen Terpene, wird es durch alkoholische Schwefelsäure oder Salzsäure in das isomere Terpinen (S. 473) umgewandelt. Mit conc. Schwefelsäure oder Phosphorpentasulfid wird Dipenten zu p-Cymol oxydirt. Ebenso gewinnt man durch Behandlung seines Dihydrobromids mit Brom bei darauffolgender Reduction p-Cymol (B. **31**, 1402).

Die Derivate des Dipentens können nicht nur aus Dipenten, sondern auch durch Mischen gleich grosser Gewichtsmengen der entsprechenden d- und l-Limonenderivate erhalten werden.

trans-**Dipentendihydrochlorid** $C_{10}H_{16}2HCl$, F. 50°, Kp.$_{10}$ 119°; cis-**Dipentendihydrochlorid,** F. ca. 22°; trans-**Dipentendihydrobromid** $C_{10}H_{16}.2HBr$, F. 64°, entsteht aus d-Limonen, Dipenten, Cineol und Terpin (S. 479) mit HBr-Säure. cis-**Dipentendihydrobromid** $C_{10}H_{16}.2HBr$, F. 37°, entsteht durch Einwirkung von HBr auf die gut gekühlte Lösung von Cineol in Eisessig, s. auch cis-Terpin (B. **26**, 2864). **Tetrahydrodipententribromid,** ***Tribromterpan*** $C_{10}H_{17}Br_3$, aus trans-Dipentendihydrobromid mit Brom in Eisessig (A. **264**, 25). **Dipententetrabromid** $C_{10}H_{16}.Br_4$, F. 124° (A. **281**, 140). **Dipentendihydrojodid** $C_{10}H_{16}.2HJ$, F. 77—79° (A. **239**, 13). **Dipentennitrosochlorid** $C_{10}H_{16}(NO)Cl$, F. 102°, s. Carvoxim S. 489 (A. **270**, 175).

Terpinolen $CH_3.C\langle{CH—CH_2 \atop CH_2—CH_2}\rangle C=C\langle{CH_3 \atop CH_3}$, Kp. 185—187°, ist bisher nicht mit Sicherheit in aetherischen Oelen aufgefunden worden (vgl. indessen C. 1908 II, 60). Es entsteht durch Kochen von Terpinhydrat, Terpineol und Cineol mit verdünnter und durch Erhitzen von Pinen mit concentrirter Schwefelsäure. Man gewinnt es am besten aus dem bei 35° schmelzenden Terpineol mit kochender Oxalsäure (A. **275**, 106) oder wasserfreier Ameisensäure (A. **368**, 11). Mit Brom vereinigt sich das Terpinolen zu einem Dibromid $C_{10}H_{16}Br_2$, F. 70° (B. **27**, 447) und einem Tetrabromid $C_{10}H_{16}Br_4$, F. 116°, aus dem es durch Reduction mit Zinkstaub und Alkohol in besonders reiner Form regenerirt wird (B. **42**, 4644). Halogenwasserstoff addirt es unter Bildung von Dipentendihalogeniden. Das Terpinolen gehört zu den unbeständigsten Terpenen und wird namentlich durch Säuren leicht verändert, wobei es unter Verlegung der semicyclischen Doppelbindung in den Kern in Terpinen übergeht.

Terpinengruppe. Als Terpinene bezeichnet man folgende drei Dihydrocymole (A. **374**, 224):



α-Terpinen β-Terpinen γ-Terpinen.

Von diesen sind das α- und γ-Terpinen in aetherischen Oelen nachgewiesen, während das β-Terpinen bisher nur auf synthetischem Wege erhalten wurde. Sowohl das natürlich vorkommende, als auch das künstlich aus anderen Terpenen oder Terpenalkoholen erhaltene Terpinen stellt ein Gemisch von wechselnden Mengen α- und γ-Terpinenen dar, in denen das α-Terpinen meist überwiegt. Die Isolirung eines völlig reinen α- oder γ-Terpinens ist bisher nicht gelungen.

Das **Terpinen** (α + γ), Kp. 179—181°, D_{20} 0,846 (vgl. B. **42**, 2425), besitzt in reinem Zustande einen citronenartigen Geruch und ist optisch inactiv. Es wurde im Cardamomenöl, Elemiöl, Corianderöl, Ajowanöl u. a. nachgewiesen, von denen das Ajowanöl besonders reich an γ-Terpinen zu sein scheint. Künstlich entsteht es beim Kochen von Dipenten, Phellandren, Terpinolen, Sabinen, Terpinhydrat, Cineol, Terpineol oder Dihydrocarveol mit verdünnter alkoholischer Schwefelsäure, sowie beim Schütteln von Pinen mit wenig conc. Schwefelsäure. Ein besonders reines α-Terpinen erhält man: 1. aus dem Chlorcarvenen, dem Einwirkungsproduct von PCl_5 auf Carvenon (S. 486), durch Reduction mit Natrium und Alkohol (B. **42**, 4171); 2. aus Carvenylamin (S. 484) durch Abspaltung von Ammoniak (B. **41**, 2516); 3. aus Methyl-dichlormethyl-ketodihydrobenzol (S. 445) mit Isopropylmagnesiumjodid und Erhitzen der entstehenden Verbindung mit alkoholischem Kali (B. **42**, 2404, 4427). Die letzte Darstellungsmethode stellt eine vollkommene Kernsynthese des Terpinens dar.

Das **β-Terpinen**, Kp. 173—174°, D 0,838, wurde aus dem Condensationsproduct von Sabinaketon (S. 490) mit Bromessigester und Zink durch Wasserabspaltung und Destillation der entstehenden ungesättigten Säure C_9H_{14}:$CHCO_2H$, F. 68°, erhalten. Es vereinigt sich mit Brom zu einem krystallisirten Tetrabromid, F. 155°, während α- und γ-Terpinen nur flüssige Bromadditionsproducte liefern (A. **362**, 285).

Alle drei Terpinene vereinigen sich mit zwei Molecülen Halogenwasserstoff zu wohlcharacterisirten Terpinendihalogeniden, aus denen beim Erwärmen mit Anilin oder alkoholischem Kali ein Gemisch von α- und γ-Terpinen zurückgebildet wird. Beim Schütteln mit verd. Alkali werden die Dihalogenhydrate in Terpinenterpin (S. 480) und Terpinenol (S. 482) übergeführt, Verbindungen, die den analog zusammengesetzten Umwandlungsproducten der Dipentenhalogenide, dem Terpin und Terpineol, isomer sind.

Für das α-Terpinen besonders characteristisch ist die Bildung des **Terpinennitrosits** $C_{10}H_{16}$(NO).O.NO oder $C_{10}H_{15}$(N.OH)O.NO, F. 155°, das durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf die Eisessiglösung des Terpinens entsteht und zum Nachweis des Terpinens in aetherischen Oelen dient. Es ist in Alkalilauge unlöslich, giebt aber mit Basen in Alkali lösliche Nitrolamine: mit Ammoniak **Terpinennitrolamin** $C_{10}H_{15}$(N.OH).NH_2, F. 118° (A. **241**, 320). Mit Zinkstaub wird das Terpinennitrosit und die Nitrolamine zu Carvenon (S. 486), durch Na und Alkohol zu Tetrahydrocarvon (S. 485) und Tetrahydrocarvylamin reducirt (B. **40**, 579). Bei der Oxydation mit MnO_4K

liefert das α-Terpinen α,$α_1$-Dioxy-α-methyl-$α_1$-isopropyladipinsäure, F. 189°, die weiterhin zum ω-Dimethylacetonylaceton abgebaut werden kann (A. **362**, 293):

$$\begin{array}{l}CH_2\text{—}C(CH_3)\text{=}CH \\ \dot{C}H_2\text{—}C(C_3H_7)\text{=}\dot{C}H\end{array} \longrightarrow \begin{array}{l}CH_2\text{—}C(CH_3)OH\text{—}CO_2H \\ \dot{C}H_2\text{—}C(C_3H_7)OH\text{—}CO_2H\end{array} \longrightarrow \begin{array}{l}CH_2\text{—}CO.CH_3 \\ \dot{C}H_2\text{—}CO.CH(CH_3)_2\end{array}$$

Das isomere γ-Terpinen liefert bei gleicher Oxydation einen Erythrit $C_{10}H_{16}(OH)_4$, F. 237°, aus dem durch Einwirkung verd. SO_4H_2 ein Gemisch von Thymol und Carvacrol entsteht (C. 1909 II, 2159).

Terpinendihalogenide. Dieselben treten ebenso wie die entsprechenden Dipentenverbindungen in zwei stereoisomeren Formen auf, von denen jedoch nur die trans-Formen bei gewöhnlicher Temperatur fest sind. Ausser aus den Terpinenen bilden sie sich besonders leicht durch Einwirkung von Halogenwasserstoff auf das bicyclische Sabinen (S. 490) und Thujen (S. 490), sowie aus dem Terpinenterpin (S. 480) und den Terpinenolen (S. 482) mit Eisessig-Halogenwasserstoff. trans-**Terpinendichlorhydrat, -dibromhydrat** und **-dijodhydrat** schmelzen bei 52°, 59° und 76°. Ein **Terpinenmonochlorhydrat** $C_{10}H_{16}HCl$, Kp.$_{12}$ 87—92°, entsteht aus Terpinen und Sabinen mit völlig trockener HCl in Schwefelkohlenstofflösung. Es entspricht dem Terpinenol-4 (S. 482), da es durch Reduction mit Na und Alkohol in Carvomenthen (S. 476) übergeht (B. **40**, 2959).

Phellandrengruppe. Als α- und β-Phellandren unterscheidet man zwei bindungsisomere Dihydrocymole, die beide ausgezeichnet sind durch die Leichtigkeit, mit der sie sich mit salpetriger Säure zu wohlcharacterisirten Pseudonitrositen (Nitriten) (S. 466) vereinigen. Die Phellandrene gehören zu den unbeständigsten Terpenen, die durch Einwirkung von Säuren leicht in andere Terpene, wie Dipenten und Terpinen übergehen. Mit Halogenwasserstoff und Brom bilden sie nur flüssige Additionsproducte, und da sie aus den krystallisirten Nitriten nicht regenerirt werden können, ist es bisher nicht gelungen, sie in reinem Zustande zu gewinnen.

α-Phellandren $C_{10}H_{16} = CH_3.C\begin{cases}CH\text{—}CH_2 \\ CH\text{=}CH\end{cases}CH.CH\begin{cases}CH_3 \\ CH_3\end{cases}$, Kp. 173—175°, ist optisch activ und findet sich in den aetherischen Oelen ziemlich häufig, sowohl in seiner rechtsdrehenden, wie in seiner linksdrehenden Form. d-α-Phellandren wurde im Bitterfenchelöl, Elemiöl (A. **246**, 233), Schinusöl, Gingergrasöl, l-α-Phellandren im australischen Eucalyptusöl von *Eucalyptus amygdalina* und im Sternanisöl nachgewiesen. i-α-Phellandren ist synthetisch aus dem Condensationsproduct von CH_3MgJ mit $Δ^2$-Isopropylcyclohexenon (S. 443) durch Abspaltung von Wasser (A. **359**, 285), sowie aus dem Chlorphellandren, dem Einwirkungsproduct von PCl_5 auf Carvotanaceton (s. u.), durch Reduction mit Na und Alkohol erhalten worden (B. **38**, 1832). Bei der Oxydation mit MnO_4K liefert das α-Phellandren α-Oxy-β-isopropylglutarsäure und Isopropylbernsteinsäure. Durch Na und Alkohol wird es zum Carvomenthen (S. 476) reducirt (B. **36**, 1749).

Das mit salpetriger Säure entstehende, bimoleculare **α-Phellandrennitrit** (s. u.) tritt in zwei stereoisomeren (?) Formen, F. 105° und 113°, auf und liefert bei der Reduction mit Zink und Eisessig α-Phellandrendiamin $C_{10}H_{16}(NH_2)_2$, Kp.$_{17}$ 133°, muss also beide N-Atome an Kohlenstoff gebunden enthalten. Mit Basen giebt es nicht wie die normalen Nitrosite Nitrolamine; mit Natriumalkoholat geht es unter Abspaltung von untersalpetriger Säure in **Nitro-α-phellandren**, Kp.$_9$ 125—129°, über, das sich mit Zink und Eisessig zu activem *Carvotanaceton*, mit Na und Alkohol zu *Tetrahydrocarvon* reduciren lässt (A. **336**, 9):

C.CH_3		C.CH_3		C.CH_3		CH.CH_3
HC $CHNO_2$	→	HC CNO_2	→	HC CO	→	H_2C CO
H_2C CHNO		H_2C CH		H_2C CH_2		H_2C CH_2
CH.C_3H_7		CH.C_3H_7		CH.C_3H_7		CH.C_3H_7
α-Phellandrennitrit		Nitro-α-phellandren		Carvotanaceton		Tetrahydrocarvon.

β-**Phellandren** $CH_2{=}C\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH\,-\,CH}\rangle CH.CH\langle{}^{CH_3}_{CH_3}$, Kp.$_{11}$ 57^0, findet sich in seiner rechtsdrehenden Form im Wasserfenchelöl von *Phellandrium aquaticum*, ferner in geringer Menge neben α-Phellandren im Schinusöl. An der Luft oxydirt es sich ausserordentlich leicht, wobei es unter Abspaltung der semicyclisch gebundenen CH_2-Gruppe in Δ^2-Isopropylcyclohexenon übergeht (A. **348**, 29). Bei der Oxydation mit sehr verdünnter Permanganatlösung entsteht ein Glycol $C_{10}H_{16}(OH)_2$, Kp.$_{10}$ 150^0, das durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure Tetrahydrocuminaldehyd neben Dihydrocuminalkohol liefert. Bei energischerer Einwirkung von MnO_4K entsteht α-Oxy-β-isopropyladipinsäure:

CH_2—CH_2—CO_2H		CH_2—CH_2—C:CH_2		CH_2—CH_2—CO
C_3H_7.CH—CH(OH).CO_2H	←	C_3H_7CH—CH=CH	→	C_3H_7.CH—CH=CH
α-Oxy-β-isopropyladipinsäure	↓	β-Phellandren		Δ^2-Isopropylcyclohexenon
		CH_2—CH_2—C(OH)CH_2OH	→	CH_2—CH_2—CH.CHO
		C_3H_7CH—CH=CH		C_3H_7.CH—CH=CH
		β-Phellandrenglycol		Tetrahydrocuminaldehyd.

Das durch Einwirkung von salpetriger Säure entstehende β-**Phellandrennitrit** $C_9H_{14}(NO)CH_2NO_2$, F. 98^0 und 102^0, wird durch Zink und Eisessig zum β-Phellandrendiamin, Kp.$_{11}$ 134^0, durch Na und Alkohol zu Cuminaldehyd reducirt. Natriumalkoholat führt es in das **Nitro-β-phellandren** $C_{10}H_{15}NO_2$ über, das bei der Reduction mit Zink und Essigsäure in Dihydrocuminaldehyd übergeht (A. **340**, 1).

$\Delta^{2,4}$-**Menthadiën** $CH_3.CH\langle{}^{CH=CH}_{CH=CH}\rangle CH.CH(CH_3)_2$, Kp. 174^0, wurde synthetisch von v. Baeyer aus Succinylobernsteinsäureester (S. 461) durch Umwandlung in das 1-Methyl-4-isopropylcyclohexandion-2,5, Reduction und Entziehung von $2H_2O$ erhalten. Es liefert kein krystallinisches Bromid und Nitrosit und scheint mit keinem der bekannten Terpene identisch zu sein (B. **26**, 232; **27**, 453).

$\Delta^{3,8(9)}$,p-**Menthadiën** $C_{10}H_{16}$, Kp. 184^0, wurde synthetisch aus dem Δ^3-Tetrahydro-p-toluylsäureester mit $MgJCH_3$ erhalten (C. 1910 II, 80; vgl. B. **39**, 2585).

Sylvestren $C_{10}H_{16} = \begin{array}{l} CH_3.C{=}CH\,-CH.C(CH_3){:}CH_2 \\ \quad CH_2{-}CH_2{-}CH_2 \end{array}$, Kp. 176^0, findet sich im indischen, schwedischen und russischen Terpentinöl und im Kiefernadelöl. Es ist rechtsdrehend, $[\alpha]_D = +66{,}32^0$ (A. **252**, 149) und besitzt einen angenehmen, citronenartigen Geruch. Synthetisch ist es aus dem d-Δ^2-Tetrahydro-m-toluylsäureester (S. 452) durch Umsetzung mit CH_3MgJ und Wasserabspaltung dargestellt werden (Perkin). Seine Lösung in Essigsäureanhydrid wird durch Zusatz von.conc. Schwefelsäure intensiv blau gefärbt. Ein ähnliches Verhalten zeigen Carvestren und Dihydrobenzol (S. 431), während andere Terpene unter diesen Bedingungen eine rote bis rotgelbe Färbung zeigen. Es

ist eines der beständigsten Terpene, das sich weder durch Erhitzen noch durch Säuren in isomere Terpene umwandeln lässt (A. **239**, 28). Durch Bromirung seines Dihydrobromids und darauffolgende Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure wird m-Cymol (S. 56) erhalten, während Limonen bei dieser Behandlung p-Cymol giebt (s. o.). *Sylvestren ist daher wahrscheinlich als das Limonen der m-Cymolreihe* zu betrachten (B. **31**, 2067). Wie dieses geht es durch Addition von 2 Mol. Halogenwasserstoff in Dihydrohalogenide über, die aber im Gegensatz zu den entsprechenden Limonenverbindungen optisch activ sind, und aus denen durch Kochen mit Anilin oder Natriumacetat actives Sylvestren regenerirt wird. Durch Behandeln mit verd. Kalilauge werden die Dihydrohalogenide in die dem Terpin und Terpineol entsprechenden Alkohole, das Sylveterpin $C_{10}H_{18}(OH)_2$, F. 136°, und Sylveterpineol $C_{10}H_{17}OH$, Kp. 210°, übergeführt (A. **357**, 72). Dihydrochlorid $C_{10}H_{18}Cl_2$, F. 72°. Dihydrobromid, F. 72°. Dihydrojodid, F. 67°. Tetrabromid $C_{10}H_{16}Br_4$, F. 135°. Nitrosochlorid $C_{10}H_{16}(NO)Cl$, F. 107° (A. **252**, 150).

Carvestren $C_{10}H_{16}$, Kp. 178°, entsteht durch Destillation von Carylaminchlorhydrat (S. 493) und ist wahrscheinlich das dem Sylvestren entsprechende optisch inactive Isomere (B. **27**, 3485) und, da es ebenso wie jenes (s. o.) in m-Cymol übergeht, als das *Dipenten der m-Cymolreihe* zu bezeichnen (B. **31**, 1405). Blaufärbung s. Sylvestren. Kernsynthetisch ist es aus dem rac. Δ^2-Tetrahydro-m-toluylsäureester (S. 452) erhalten worden (C. 1907 I, 1408). Dihydrochlorid, F. 52°. Dihydrobromid, F. 48—50°.

Ueber die Synthese eines dem Carvestren bindungsisomeren Terpens, des $\Delta^{6,8(9)}$m-Menthadiëns, Kp. 177°, s. C. 1909 I, 171.

Hydroterpene. Mit den im vorhergehenden beschriebenen Terpenen stehen um zwei und um vier Wasserstoffatome reichere Kohlenwasserstoffe in naher Beziehung, die von dem Menthol und dem Tetrahydrocarveol (S. 477, 478) ausgehend erhalten wurden. Die beiden letzteren sind secundäre Ringalkohole des Hexahydro-p-cymols. Durch Abspaltung von Wasser entstehen aus ihnen Menthen und Carvomenthen, dessen Entstehung aus dem Limonen- und Terpinenmonochlorhydrat, sowie aus α-Phellandren, durch Reduction mit Na und Alkohol bereits erwähnt wurde (S. 471, 474).

Carvomenthen $C_{10}H_{18}$, Kp. 175° (vgl. J. pr. Ch. [2] **60**, 274; B. **40**, 2959). Nitrosochlorid, F. 87°; Nitrolbenzylamin, F. 107°.

Menthen, *Menthomenthen* $C_{10}H_{18}$, Kp. 167°, D_{20} 0,806 oder 0,814, wird zweckmässig aus Menthylchlorid mittelst Kaliumphenolat oder durch trockene Destillation des Menthylxanthogensäuremethylesters $C_{10}H_{19}OCSSCH_3$ dargestellt (B. **29**, 1843; **32**, 3332); aus Menthol erhält man es direkt durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure oder mit Oxalsäure (C. 1900 I, 1101; 1901 II, 1158; B. **37**, 1374). i-Menthen wurde aus dem Condensationsproduct von 1,4-Methylcyclohexanon mit Isopropylmagnesiumjodid durch Abspaltung von Wasser erhalten (C. 1906 I, 341). Nitrosochloride s. B. **29**, 11.

Die Constitution beider Kohlenwasserstoffe folgt aus ihren genetischen Beziehungen zu Carvacrol und Menthol. Das Carvacrol (S. 187) entsteht leicht durch Umlagerung des Carvons (Constitution vgl. S. 488), das durch Reduction in das Tetrahydrocarveol (S. 478) übergeht, mit dem das Menthol isomer ist; die Constitution des Menthols andrerseits ist durch die Ueberführung des entsprechenden Ketons, des Menthons (S. 484), in 3-Chlorcymol und in Thymol bewiesen. Entzieht man diesen beiden Alkoholen Wasser, oder ihren Chloriden Chlorwasserstoff, so erhält man zwei verschiedene Tetrahydrocymole:

$$CH_3.CH\langle{}^{CH_2-CH(OH)}_{CH_2-CH_2\text{——}}\rangle CH.CH\langle{}^{CH_3}_{CH_3} \rightarrow CH_3.CH\langle{}^{CH_2-CH}_{CH_2-CH_2}\rangle C.CH\langle{}^{CH_3}_{CH_3}$$

Menthol — Menthen

$$CH_3.CH\langle{}^{CH(OH)-CH_2}_{CH_2\text{——}CH_2}\rangle CH.CH\langle{}^{CH_3}_{CH_3} \rightarrow CH_3.C\langle{}^{CH-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle CH.CH\langle{}^{CH_3}_{CH_3}$$

Tetrahydrocarveol — Carvomenthen.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert das Menthen: 1. Menthenglycol (S. 480), 2. einen Ketoalkohol, $Kp._{13}$ 105°, und 3. die auch aus dem Menthon entstehenden Fettsäuren (B. **27**, 1636),

das Carvomenthen: 1. einen Ketonaldehyd $C_{10}H_{18}O_2$, $Kp._9$ ca. 120°, 2. eine Ketonsäure $C_{10}H_{18}O_3$, $Kp._9$ ca. 175°, und 3. β-Isopropylglutarsäure (B. **40**, 2959).

Ein **$\Delta^{4(8)}$-Menthen,** *Dihydroterpinolen* $CH_3CH\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle C:C\langle{}^{CH_3}_{CH_3}$, Kp. 173°, D 0,831, wurde aus dem Condensationsproduct von 1,4-Methylcyclohexanonon mit Bromisobuttersäureester und Zink durch Abspaltung von Wassser und Destillation der entstehenden ungesättigten Säure gewonnen. Nitrosochlorid, F. 102°. Beim Kochen mit verdünnter SO_4H_2 lagert es sich in das i-Menthomenthen (s. o.) um (A. **360**, 70). Auf dem gleichen Wege wurden auch die entsprechenden Menthene der o- und m-Reihe dargestellt (A. **360**, 75).

$\Delta^{8(9)}$-Menthen $CH_3CH\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle CH.C\langle{}^{CH_2}_{CH_3}$, $Kp._{14}$ 54°, entsteht durch Reduction von Isopulegolchlorid (S. 469) mit Na und Alkohol. Es liefert bei der Oxydation Hexahydro-p-acetyltoluol und Hexahydro-p-toluylsäure (B. **39**, 2582).

Durch Reduction des Menthols mit Jodwasserstoff oder Menthylchlorids mit Na und Alkohol (B. **29**, 317; J. pr. Ch. [2] **60**, 258) wurde ein Kohlenwasserstoff erhalten, der wahrscheinlich Hexahydrocymol ist:

Hexahydrocymol, *Menthan*, *Menthonaphten*

$${}^{CH_3}_{CH_3}\rangle CH.CH\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle CH.CH_3$$, Kp. 169°, D_0 0,8066. Identisch mit diesem Kohlenwasserstoff ist wohl das durch Reduction von Terpinhydrat (B. **23**, R. 433), Terpineol (C. 1905 II, 135) und d-Limonen (C. 1910 I, 349), sowie das aus dem Harzöl erhaltene Hexahydrocymol (S. 427).

2. Alkohole der monocyclischen Terpen- oder Menthangruppe.

I a) **Einsäurige Menthanalkohole.** Vom Hexahydro-p-cymol leiten sich die isomeren Menthole ab.

Secundäre Menthole. **l-Menthol,** *Menthacampher*, *5-Methyl-2-isopropylhexahydrophenol* $CH_3.CH\langle{}^{CH_2\ \ CH(OH)}_{CH_2-CH_2\text{——}}\rangle CH.CH(CH_3)_2$ (s.o.), F. 44°, Kp. 212°, bildet den Hauptbestandteil des Pfeffermünzöles aus *Mentha piperita* und *Mentha arvensis var. piperascens*. Es entsteht durch Reduction von Menthon (J. pr. Ch. [2] **55**, 14) und wird durch Chromsäure zu l-Menthon (S. 484) oxydirt. Durch Abspaltung von Wasser geht es in Menthen (s. o.), durch Reduction in Hexahydrocymol (s. o.) über. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wird es in Oxomenthylsäure $CH_3.CH\langle{}^{CH_2-CO_2H}_{CH_2-CH_2-CO.CH(CH_3)_2}$, $Kp._{15}$ 174° (A. **289**, 362) und

β-Methyladipinsäure $CH_3.CH\langle{CH_2.CO_2H \atop CH_2-CH_2-CO_2H}$, F. 89⁰ (B. **27**, 1818), verwandelt.

Ein Gemisch zweier racemischer Menthole, F. 25⁰ und 49⁰, erhält man durch Reduction von Thymol mit Wasserstoff und Nickel. Aus dem ersteren entsteht durch Spaltung der entsprechenden Phtalestersäure mit Cinchonin oder Brucin das natürlich vorkommende l-Menthol (C. 1909 I, 1872).

Menthylchlorid $C_{10}H_{19}Cl$, Kp. 204⁰. Aethylaether, Kp. 212⁰. Benzoylester, F. 54⁰. Menthylxanthogensäuremethylester, F. 39⁰, liefert bei der trockenen Destillation Menthen (B. **35**, 2473). Isovaleriansäureester, $Kp._{10}$ 126⁰, wird unter dem Namen *Validol* als Prophylacticum gegen Seekrankheit empfohlen. Der durch Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemisch von Menthol und Formaldehyd entstehende Chlormethylmenthylaether $C_{10}H_{19}OCH_2Cl$, $Kp._{16}$ 161⁰, findet unter dem Namen *Forman* als Antisepticum Verwendung (B. **34**, 813).

Tetrahydrocarveol, *Carvomenthol* $CH_3.CH\langle{CH(OH)-CH_2 \atop CH_2 \text{———} CH_2}\rangle CH.CH(CH_3)_2$, dickes Oel, Kp. 221⁰, isomer mit Menthol. Es entsteht aus dem Tetrahydrocarvon, dem Carvenon (S. 486) und dem Carvotanaceton (S. 486) durch Reduction mit Natrium in feuchter, aetherischer Lösung. Ein Gemisch rac. Carvomenthole wurde durch Reduction von Carvacrol mit Ni und H erhalten (C. 1908 I, 733). Aus seinem genetischen Zusammenhang mit Carvacrol (S. 187) folgt seine Constitution.

Tertiäre Menthole entstehen aus ihren Jodwasserstoffsäureestern, den Additionsproducten von HJ an Menthen und Carvomenthen (s. o.), durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd (B. **29**, 1844; J. pr. Ch. [2] **60**, 259); dabei ist bemerkenswert, dass aus den Menthenen durch Addition der Halogenwasserstoffsäuren dieselben tertiären Menthylhalogenide zu entstehen scheinen, welche man aus Menthol und Tetrahydrocarveol mit den Phosphorhalogeniden oder Halogenwasserstoffsäuren erhält.

Tertiäres Menthol-4 $CH_3.CH\langle{CH_2-CH_2 \atop CH_2-CH_2}\rangle C(OH).CH(CH_3)_2$, $Kp._{20}$ 100⁰, riecht schwach pfeffermünzartig. Entsteht auch durch Einwirkung von Isopropylmagnesiumjodid auf 1,4-Methylcyclohexanon (C. 1906 II, 342). Liefert beim Erwärmen mit SO_4KH $\Delta^{4(8)}$-Menthen (S. 477).

Tertiäres Carvomenthol $CH_3.C(OH)\langle{CH_2-CH_2 \atop CH_2-CH_2}\rangle CHCH(CH_3)_2$, $Kp._{17}$ 96⁰ bis 100⁰.

Tertiäres Menthanol-8 $CH_3CH\langle{CH_2-CH_2 \atop CH_2-CH_2}\rangle CH.C(OH)(CH_3)_2$, F. 36⁰, Kp. 207⁰, aus Hexahydro-p-toluylsäureester und Methylmagnesiumjodid (C. 1905 II, 239).

b) **Zweisäurige Alkohole.** Hierher gehören die beiden Terpine, cis-Terpin und trans-Terpin, welche den cis- und trans-Dipentendihydrohalogeniden entsprechen, mit denen sie in genetischer Beziehung stehen, man schreibt ihnen folgende Formeln zu (vgl. B. **29**, 5; C. 1897 II, 420):

$${CH_3 \atop HO}\rangle C\langle{CH_2-CH_2 \atop CH_2-CH_2}\rangle C\langle{H \atop C(CH_3)_2OH} \qquad {HO \atop CH_3}\rangle C\langle{CH_2-CH_2 \atop CH_2-CH_2}\rangle C\langle{H \atop C(CH_3)_2OH}$$

cis-Terpin — trans-Terpin.

mit welchen die Oxydation des Terpinhydrats zu Terebinsäure (S. 497),

sowie dessen Entstehung aus Linalool (S. 468) in Einklang stehen. Das Cineol (s. u.) ist als das dem cis-Terpin entsprechende Oxyd zu betrachten.

Terpin, cis-*Terpin* $C_{10}H_{18}(OH)_2$, F. 104⁰, Kp. 258⁰, zieht sehr leicht Wasser an und geht in das durch hervorragende Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnete **Terpinhydrat** $C_{10}H_{18}(OH)_2 + H_2O$, F. 117⁰, über, aus dem es bei andauerndem Erwärmen auf 100⁰ entsteht. Das Terpin entspricht dem cis-Dipentendihydrobromid (S. 472), aus dem es durch Behandlung mit verdünnter Kalilauge oder Umsetzung mit Silberacetat in Eisessig und Verseifung der Diacetylverbindung mit alkoholischem Kali erhalten wird. Das Terpinhydrat bildet sich ferner, wenn man Terpentinöl mit verdünnter Salpetersäure und Alkohol stehen lässt (A. **227**, 284), sowie aus Dipenten und d-Limonen mit verdünnten Säuren. Es entsteht auch aus Dipenten- und d-Limonendichlorhydrat in Berührung mit Wasser, ferner aus Terpineol (S. 481) und Cineol (s. u.), sowie schliesslich aus den Linaloolen und dem Geraniol (S. 468) mit verdünnten Säuren. Synthetisch wurde es durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf 1,4-Cyclohexanoncarbonsäureester erhalten (C. 1907 I, 1412).

Mit Halogenwasserstoffsäuren entstehen aus Terpinhydrat die cis- und trans-Dihydrohalogenide des Dipentens. Mit verdünnten Säuren gekocht geht es in Terpineole (B. **27**, 443, 815), Cineol, Dipenten, Terpinen, Terpinolen über.

trans-Terpin $C_{10}H_{18}(OH)_2$, F. 156—158⁰, Kp. 263—265⁰, entsteht aus dem trans-Dipentendihydrobromid (s. cis-Terpin), in das es ausschliesslich mit Bromwasserstoff auch wieder übergeht. Es verbindet sich nicht mit Krystallwasser.

Cineol, *Eucalyptol* $C_{10}H_{18}O$, Kp. 176⁰, D_{16} 0,929, $n_D = 1{,}4559$, eine campherähnlich riechende Flüssigkeit, ist das dem cis-Terpin entsprechende Glycolanhydrid; es findet sich in vielen aetherischen Oelen, im *Oleum cinae*, dem Wurmsamenöl von *Artemisia cina*, dem Cajeputöl, Eucalyptusöl, Rosmarinöl, Salbeiblätteröl u. a. m. Salzsäuregas fällt aus der Petrolaetherlösung des Cineols ein unbeständiges Additionsproduct $C_{10}H_{18}O.HCl$ (?) aus, das durch Wasser in seine Componenten zerlegt wird und zur Abscheidung von Cineol dient. Auch mit Phosphorsäure, Resorcin, Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure u. a. bildet Cineol salzartige Verbindungen (B. **34**, 2689; C. 1907 II, 240). In Eisessiglösung führen die Halogenwasserstoffsäuren das Cineol in die Dipentendihydrohalogenide über; bei niederer Temperatur entsteht mit Bromwasserstoff das cis-Dipentendihydrobomid (S. 472). Durch Einwirkung von P_2S_5 geht Cineol in Cymol über. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wird Cineol (1) in Cineolsäure (2) umgewandelt, die durch Erhitzen mit Wasser auf 160—165⁰ Cinensäure (3), durch Destillation ihres Anhydrids aber Methylheptenon (4) (S. 469) giebt:

```
(1)                       (2)                   (3)                   (4)
CH2—CH———CH2              CH2—CHCO2H            CH2—CH2               CH2—CH
     C(CH3)2 |      →  |     C(CH3)2      →  |     C(CH3)2      →  |     C(CH3)2
     O       |         |     O               |     O               |
CH2—C(CH3)—CH2            CH2—C(CH3)CO2H        CH2—C(CH3)CO2H        CH2—COCH3.
```

Cineolsäure $C_{10}H_{16}O_5$, F. 197⁰ u. Zers., Anhydrid, F. 78⁰, $Kp._{13}$ 157⁰, liefert beim Erwärmen mit conc. SO_4H_2 1,3-Dimethylbenzoësäure (B. **39**, 4083). **Cinensäure** $C_9H_{16}O_3$, F. 84⁰, entsteht synthetisch aus dem Hydrat des Methylheptenons durch Anlagerung von Blausäure und Verseifung. Durch

Einwirkung von conc. SO_4H_2 geht sie unter Wanderung einer Methylgruppe in δ-Acetyl-α,α-dimethylvaleriansäure über (B. **33**, 1129; **34**, 2191; **41**, 1278).

Wie den Dipentendihalogeniden das Terpin, so entspricht den Terpinendihalogeniden das

Terpinenterpin $CH_3(OH)C\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle C(OH).CH(CH_3)_2$, F. 138°, Kp. 250°, sublimirt beim Erhitzen. Es entsteht durch Einwirkung verdünnter Kalilauge auf Terpinendichlorhydrat, in das es durch Behandlung mit Eisessig-Salzsäure wieder übergeht. Man erhält es ferner aus Sabinen, Thujen und Terpinenolen mit verdünnter Schwefelsäure (A. **356**, 200). Beim Erwärmen mit Oxalsäure geht es unter Abspaltung von Wasser in Terpinenol-4 und

1,4-Cineol, *Terpinencineol* $CH_3C\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle$—O—$C.CH(CH_3)_2$, Kp. 173°, über. Letzteres liefert mit HBr Terpinendibromhydrat (A. **356**, 204).

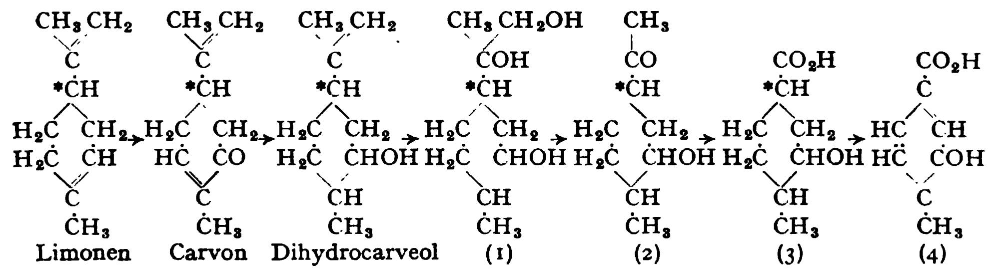
Ueber die dem Terpin entsprechende Verbindung der Metareihe, das *Sylveterpin* s. S. 476 u. C. 1907 I, 1408.

Menthenglycol $C_{10}H_{18}(OH)_2$, F. 77°, $Kp._{13}$ 130°, entsteht durch Oxydation von Menthen mit Kaliumpermanganat (B. **27**, 1636). Ein isomeres 3,8-Menthenglycol $C_{10}H_{18}(OH)_2$, F. 81°, $Kp._{10}$ 145°, wird neben Isopulegol (S. 469) durch Behandlung von Citronellal (S. 469) mit verd. Schwefelsäure erhalten; es geht durch Wasserentziehung in Isopulegol über (C. 1897 II, 304).

2,8-**Dioxyhexahydrocymol** $C_{10}H_{18}[2,8](OH)_2$, α-Form F. 113°, β-Form F. 103°, entsteht durch Reductiou des Oxydihydrocarvons (S. 480), oder durch Schütteln von Dihydrocarveol (S. 482) mit verdünnter SO_4H_2. Es liefert beim Kochen mit 25 pctiger Schwefelsäure ein dem Cineol isomeres Oxyd, das **Dihydropinol** $C_{10}H_{18}O$, $Kp._9$ 58°, das sich mit Ferricyankalium zu einer krystallinischen Verbindung vereinigt (B. **38**, 1719).

c) **Dreisäurige Menthanalkohole** wurden durch Oxydation von Menthenalkoholen mit Kaliumpermanganat erhalten.

1. 2,8,9-**Trioxyhexahydrocymol** $C_{10}H_{17}[2,8,9](OH)_3$ (1), aus Dihydrocarveol (s. u.) ist syrupförmig und giebt mit verdünnter Schwefelsäure ein indifferentes, ungesättigtes Oxyd $C_{10}H_{16}O$, $Kp._{20}$ 95° (Constit. s. B. **36**, 765), mit Chromsäure oxydirt einen Ketonalkohol: 5-Acetylhexahydro-o-kresol, F. 58° (2), der bei weiterer Oxydation in Hexahydro-m-oxy-p-toluylsäure, F. 153° (3) übergeht. Die Constitution der letzteren folgt aus ihrer Umwandlung mit Brom in m-Oxy-p-toluylsäure, F. 203° (4). Aus diesen Versuchen folgen die Constitutionsformeln (B. **28**, 2141):



2. 1,2,8-**Trioxyhexahydrocymol**, **Dioxyterpineol** $C_{10}H_{17}(OH)_3$, F. 122°, aus dem bei 35° schmelzenden α-Terpineol (s. u.) entstehend, geht mit verdünnter Schwefelsäure behandelt in Carvenon (S. 486) über (A. **277**, 122).

3. 1,8,9-**Trioxyhexahydrocymol** $C_{10}H_{17}[1,8,9](OH)_3$, F. 118°, entsteht aus β-Terpineol (S. 482).

4. 1,4,8-**Trioxyhexahydrocymol** $C_{10}H_{17}[1,4,8](OH)_3 + H_2O$, F. 110—112° (wasserfrei), $Kp._{20}$ 200°, entsteht aus $\Delta^{4,8}(OH)[1]$-Terpineol (B. **28**, 2296).

5. 1,2,4-**Trioxyhexahydrocymol** (1) $C_{10}H_{17}[1,2,4](OH)_3 + H_2O$, F. 117°, wasserfrei F. 129°, und

6. 1,3,4-**Trioxyhexahydrocymol** (2) $C_{10}H_{17}[1,3,4](OH)_3$, F. 121°, entstehen durch Oxydation des Terpinenols-4 bez. Terpinenols-1. Beim Erwärmen mit Salzsäure geht ersteres in Carvenon (3), letzteres in Δ^1-Menthenon (4) über. Durch MnO_4K werden beide zur α,α_1-Dioxy-α-methyl-α_1-isopropyl-adipinsäure (5) oxydirt. Diese für die Constitution der Terpinenole (S. 482) und des Terpinenterpins (S. 480) wichtigen Umwandlungen veranschaulicht folgendes Schema (A. **356**, 207; **362**, 261):

```
(3) CH3      (1) CH2OH      (5) CH3OH      (2) CH3OH      (4) CH3
    |             \ /            \ /            \ /            |
    CH             C              C              C             C
   / \            / \            / \            / \           / \\
H2C   CO      H2C   CHOH     H2C   COOH     H2C   CH2     H2C    CH
 |     |  <--  |     |   -->  |           <-- |     |  -->  |     |
HC    CH2     H2C   CH2      H2C   COOH     H2C   CHOH    H2C    CO
  \\ /           \ /            \ /            \ /           \ /
   C              C              C              C             CH
   |             / \            / \            / \            |
  C3H7         HO   C3H7      HO   C3H7     H7C3   OH        C3H7
```

d) **Viersäurige Menthanalkohole** bilden sich bei der Oxydation einiger Terpene mit Kaliumpermanganat: 1. **Limonetrit** $C_{10}H_{16}(OH)_4$, F. 192°, aus d-Limonen (B. **23**, 2315; **28**, 2149); 2. Erythrit des Terpinolens, F. 150° (wasserfrei) (A. **368**, 10); 3. Erythrit aus γ-Terpinen, F. 237°, liefert beim Erwärmen mit verdünnter SO_4H_2 ein Gemisch von Carvacrol und Thymol (A. **362**, 298; C. 1909 II, 2159).

II. **Menthenalkohole** $C_{10}H_{17}.OH$ liefern bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat dreisäurige Alkohole (s. o.).

Terpineole: Das für Parfümeriezwecke verwendete »flüssige Terpineol« des Handels, welches aus Terpinhydrat (S. 479) durch Abspaltung von $2H_2O$ beim Behandeln mit verd. Schwefelsäure erhalten wird, besteht hauptsächlich aus den beiden isomeren α- und β-Terpineolen, F. 35° und F. 32°. **α-Terpineol**, Δ^1-*Menthenol*-8 $CH_3.C\langle{}^{CH—CH_2}_{CH_2—CH_2}\rangle CH.C(OH)(CH_3)_2$, F. der optisch inactiven Form 35°, der beiden activen Formen 37°—38°, Kp. 219°, D_{15} 0,939, kann auch aus Linalool und Geraniol (S. 468) gewonnen werden. Kernsynthetisch wurde es durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Δ^1-Tetrahydro-p-toluylsäureester erhalten (C. 1909 I, 170). Die Terpineole verschiedener Provenienz sind optisch teils inactiv, teils activ (vgl. B. **28**, 2180). Ein besonders stark linksdrehendes α-Terpineol, α_D —106°, erhält man durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Methylnopinol (S. 499 und A. **360**, 88). Ueber ein linksdrehendes Terpineol aus Terpentinöl s. C. 1889 I, 1241. Das Terpineol vereinigt sich glatt mit Nitrosylchlorid. Entzieht man dieser Verbindung Salzsäure, so erhält man ein Oxyoxim, F. 134°, das beim Kochen mit verdünnten Säuren in Carvacrol und in Carvon übergeht (B. **29**, R. 587). Daraus folgt, dass im Terpineol und Carvon die Kohlenstoffatome in derselben Weise gruppirt sind. Terpineolnitrosochlorid und Limonennitrosochlorid (S. 471) sind entsprechend gebaut (vgl. B. **29**, 9). Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat geht das Terpineol (1) in Trioxyhexahydrocymol, F. 121° (2) über, durch Oxydation mit Chromsäure in ein Ketolacton, das Homoterpenylsäuremethylketon $C_{10}H_{16}O_3$ (3), das mit Kaliumpermanganat

2,4-**Diamidomenthan** $C_{10}H_{18}(NH_2)_2$, $Kp._{12}$ 121°, aus Carvenonoxaminoxim (B. **41**, 2528).

Menthenbasen wurden durch Reduction der Oxime von Menthenketonen dargestellt. **Carvenylamin** $C_{10}H_{17}NH_2$, $Kp._{10}$ 86—89°, aus Carvenonoxim mit Aluminiumamalgam. Sein Chlorhydrat liefert bei der Destillation α-Terpinen (B. **41**, 2524). **Dihydrocarvylamin** $C_{10}H_{17}NH_2$, Kp. 219°, D_{20} 0,889, $n_D = 1,48294$, optisch activ, entsteht aus Carvonoxim $C_{10}H_{14}$:NOH. Sein Chlorhydrat zerfällt bei 200° unter gleichzeitiger Bindungsverschiebung in Terpinen und Cymol (A. **368**, 13). **Pulegonamin** (A. **262**, 13; B. **29**, R. 173).

Nitrolamine wurden aus Nitrosochloriden, z. B. der Limonene, durch Umsetzung mit primären und secundären Basen gewonnen.

4. Die Ringketone der monocyclischen Terpen- oder Menthangruppe.

Derartige Ketone finden sich im Pflanzenreich; sie entstehen durch Oxydation der entsprechenden secundären Alkohole, bei weiterer Oxydation geben sie cyclische und aliphatische Carbonsäuren, Abbauproducte, deren Constitution Rückschlüsse auf die Constitution der Ringketone und ihrer Abkömmlinge ermöglicht. Wie andere Ketone, so werden auch die Ringketone der Terpangruppe durch ihre Oxime und ihre schwer löslichen Semicarbazone gekennzeichnet.

a) Ketomenthane, Ketohexahydro-p-cymole $C_{10}H_{18}O$.

Menthon $CH_3CH\langle{}^{CH_2.CO}_{CH_2.CH_2}\rangle CH.CH(CH_3)_2$, Kp. 208°, verhält sich zu Menthol wie Campher zu Borneol (S. 505), es findet sich im japanischen, amerikanischen und russischen Pfeffermünzöl neben Menthol, Estern des Menthols, Menthen und Limonen. Das Menthon ist in zwei optisch activen Modificationen bekannt. Das l-Menthon, D_{20} 0,896, $[\alpha]_D = -28°$, erhält man durch Oxydation des Menthols mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure bei einer 50° nicht überschreitenden Temperatur (A. **250**, 322). Durch conc. Schwefelsäure in der Kälte wird das l-Menthon in ein d-Menthon, $[\alpha]_D = +93,2°$, umgelagert (B. **42**, 846). Ein d-Menthon $\alpha_D + 43° 66'$ findet sich im amerikanischen Poleiöl von *Hedeoma pulegioïdes* (C. 1907 II, 242). Synthetisch wurde das i-Menthon aus dem β-Methylpimelinsäureester durch cyclische Acetessigestercondensation (S. 4), Einführung der Isopropylgruppe und Verseifung dargestellt (B. **34**, 3793). Ein optisch actives Menthon entsteht aus dem bei der Spaltung des Pulegons (S. 486) erhaltenen activen 1,3-Methylcyclohexanon mit Natriumamid und Isopropyljodid (vgl. S. 439 und C. 1905 I, 605; weitere Synthesen des Menthons s. A. **342**, 306; **357**, 209; vgl. auch die Bildung aus l-Rhodinal S. 469).

Die Constitution des Menthons (vgl. S. 469) wird ausser durch seine Synthese bewiesen: 1. durch seine Ueberführung in 3-Chlorcymol: Mit PCl_5 giebt Menthon Dichlorhexahydrocymol, dieses durch HCl-Abspaltung Tetrahydrochlorcymol, welches durch Dehydrirung mittelst Brom und Chinolin 3-Chlorcymol liefert (B. **29**, 314); 2. durch die Bildung von Thymol bei der Abspaltung von 2 HBr aus **Dibrommenthon** $C_{10}H_{16}Br_2O$, F. 80°, welches man durch Bromiren von Menthon in Chloroform erhält (B. **29**, 418).

Durch Reduction mit Natrium giebt das l-Menthon: l-*Menthol*, mit Ammoniumformiat: *Menthylamin* (S. 483). Durch Oxydation mit Kalium-

permanganat entsteht *Oxomenthylsäure* $CH_3.CH\langle{}^{CH_2.CO_2H}_{CH_2.CH_2-COCH(CH_3)_2}$ und β-*Methyladipinsäure*, mit Caro'schem Reagens: das ε-Lacton der *Dimethyloctanolsäure* $CH_3CH\langle{}^{CH_2-CO-O}_{CH_2-CH_2-\dot{C}H.CH(CH_3)_2}$ (B. **27**, 1820; **32**, 3621; **33**, 860); mit verdünnter Salpetersäure entsteht: Nitromenthon, das zu Amidomenthon reducirt werden kann (C. 1898 II, 301). Mit Amylnitrit und Salzsäure geht Menthon in Nitrosomenthon und **Menthoximsäure**, F. 98°, das Oxim der Oxomenthylsäure über (B. **29**, 27). Bei der Belichtung einer wässerig-alkoholischen Lösung von Menthon entsteht unter Aufspaltung des Ringes *Decylsäure* $(CH_3)_2CH.(CH_2)_3CH(CH_3)CH_2COOH$ und ein Aldehyd $C_{10}H_{18}O$, der vielleicht mit dem durch Umwandlung des Menthonoxims (s. u.) erhältlichen Menthocitronellal (S. 470) identisch ist (B. **40**, 2419).

Mit Natrium und Amylformiat giebt Menthon: **Oxymethylenmenthon**, $Kp._{12}$ 121°. **Benzylidenmenthon**, F. 51° bez. 47°, $Kp._{12}$ 189°, giebt durch Reduction Benzylmenthol, $Kp._9$ 180°, und dieses durch Oxydation Benzylmenthon, $Kp._{10}$ 175—178° (B. **37**, 232). Mit Natrium und CO_2 in aetherischer Lösung erhält man aus Menthon: Menthonmono- und -dicarbonsäure (C. 1897 II, 759).

l-**Menthonoxim**, F. 61°, Kp. 250°, $[\alpha]_D -42°$, wird durch PCl_5 in Chloroform, oder mit Essigsäureanhydrid, oder conc. Schwefelsäure in l-Menthonisoxim, das ε-*Lactam* einer ε-*Amidomethylisopropylcapronsäure*, F. 119°, Kp. 295°, $[\alpha]_D = -52{,}25°$, umgelagert. Beide Körper geben mit P_2O_5: **Menthonitril** $C_9H_{17}CN$, Kp. 225°, das durch Verseifung in die flüssige **Menthonensäure** $C_9H_{17}CO_2H$ übergeht; letztere besitzt analoge Constitution wie die Citronellsäure (S. 470), ist aber mit dieser nicht identisch. Das durch Reduction von Menthonitril entstehende Menthonylamin liefert mit salpetriger Säure ein dem Citronellol (S. 468) sehr nahestehendes Menthocitronellol (s. o.) (A. **296**, 120).

Tetrahydrocarvon $CH_3.CH\langle{}^{CO\,.\,CH_2}_{CH_2.CH_2}\rangle CH.CH(CH_3)_2$, Kp. 223°, D_{20} 0,904, $n_D = 1{,}45539$, entsteht durch Oxydation von Tetrahydrocarveol (S. 478), sowie durch Reduction von Caron (S. 493) mit Natrium in feuchtem Aether. Benzylidenverbindung, F. 175° (A. **305**, 266). Oxim, F. 104°, liefert durch Umlagerung mittelst Schwefelsäure wie Menthoxim ein Isoxim, das ε-*Lactam* der β-*Isopropyl*-ε-*amidoheptansäure* (A. **323**, 323). Semicarbazon, F. 174° (A. **277**, 133; **286**, 107; B. **26**, 822). Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat oder Behandlung mit Amylnitrit und Salzsäure wird Tetrahydrocarvon in ähnlicher Weise gespalten wie Menthon unter Bildung einer mit Oxomenthylsäure (s. o.) isomeren Säure: $CH_3CO\langle{}^{CO_2H-CH_2}_{CH_2\text{——}CH_2}\rangle CHC_3H_7$ β-*Isopropyl*-δ-*acetylvaleriansäure*. Durch energische Oxydation wird Isopropylbernsteinsäure gebildet (B. **29**, 27). Mit Caro'schem Reagens (s. o.) entsteht das ε-Lacton der *Isopropylheptanolsäure* ${}^{O\text{——}CO-CH_2}_{CH_3\dot{C}H-CH_2-CH_2}\rangle CHC_3H_7$ (B. **32**, 3629).

b) **Ketomenthene** $C_{10}H_{16}O$ finden sich einige in der Natur, andere werden durch Oxydation entsprechender Alkohole erhalten. Sie enthalten eine doppelte Bindung.

Δ^3-**Menthen-5-on** $CH_3CH\langle{}^{CH_2-CH}_{CH_2-CO}\rangle CC_3H_7$, Kp. 213°, D_{20} 0,918, $n_D = 1{,}4720$; sein Oxim, *Nitrosomenthen* wird aus Menthennitrosochlorid (S. 476) durch HCl-Abspaltung erhalten (A. **305**, 272; **362**, 275).

Δ¹-Menthen-3-on $CH_3C\langle{}^{CH}_{CH_2-CH_2}{}^{CO}\rangle CHC_3H_7$, Kp. 236°, Semicarbazon, F. 225°, ist im japanischen Pfefferminzöl aufgefunden worden. Es bildet sich neben Cymol beim Erwärmen des 1,3,4-Trioxyhexahydrocymols (S. 481) mit Salzsäure (A. **362**, 271).

Dihydrocarvon, *Δ⁸⁽⁹⁾-Menthen-2-on* $CH_3CH\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CO-CH_2}\rangle CH.C\langle{}^{CH_2}_{CH_3}$, Kp. 221°, D_{19} 0,928, n_D = 1,47174, wurde im Kümmelöl aufgefunden (C. 1905 I, 1470); d- und l-Form, entstehen aus den entsprechenden Dihydrocarveolen durch Oxydation oder auch direct durch Reduction der Carvone mit Zinkstaub und alkohol. Kali (A. **279**, 377). Benzylidenverbindung $Kp._{10}$ 187—190° (A. **305**, 268). Die Oxime, F. 88°, vereinigen sich zu dem inactiven [d+l]-Oxim, F. 115°. Kocht man Dihydrocarvon mit Eisenchlorid, so geht es in Carvacrol über, vgl. Carvenon und Caron. Durch aufeinanderfolgende Oxydation mit Kaliumpermanganat und Chromsäure wurde es in 2,5-Methylacetylcyclohexanon übergeführt (vgl. S. 480 u. B. **28**, 2147, 2704).

Ueber die Aufspaltung des Dihydrocarvons durch Licht s. B. **41**, 1928.

Carvenon, *Carveol*, *Δ³-Menthen-2-on* $CH_3CH\langle{}^{CO-CH}_{CH_2-CH_2}\rangle C.CH\langle{}^{CH_3}_{CH_3}$, Kp. 232°, D 0,927, n_D = 1,4822, entsteht aus dem 1,2,8- und dem 1,2,4-Trioxyhexahydrocymol (S. 481) beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure neben Cymol, durch Isomerisation von Dihydrocarvon und Caron (S. 493) mittelst Mineralsäuren oder Ameisensäure, durch Behandlung von Campher oder besser Dichlorcamphan (S. 511) mit Schwefelsäure, sowie durch Reduction von α-Terpinennitrosit (S. 473) mit Zink und Eisessig (J. pr. Ch. [2] **60**, 261; A. **314**, 369). Oxim, F. 91°. Hydroxylaminooxim, F. 163° (B. **31**, 2896). Semicarbazon, F. 202°. Es ist nahe verwandt mit dem Carvotanaceton (s. u.). Durch Kochen mit Eisenchlorid wird Carvenon zu Carvacrol (S. 187) oxydirt, durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid wird es in Cymol umgewandelt, durch Permanganat wird es zu α-Methylglutarsäure abgebaut (A. **314**, 380). Mit PCl_5 liefert es Monochlorcarvenen $C_{10}H_{15}Cl$, $Kp._{10}$ 95—98°, das durch Reduction mit Na und Alkohol in α-Terpinen (S. 473) übergeht (B. **41**, 4477).

Carvotanaceton, *Δ¹-Menthen-6-on* $CH_3C\langle{}^{CH-CH_2}_{CO-CH_2}\rangle CH.CH{}^{CH_3}_{CH_3}$, Kp. 228°, D_{21} 0,938, n_D = 1,47926, entsteht in inactiver Form durch Erhitzen von Thujon (Tanaceton) (S. 491) auf 280°. Oxim, F. 92°. Semicarbazon, F. 177° (B. **28**, 1959). Optisch actives, rechts- und linksdrehendes Carvotanaceton, $[\alpha]_D \pm 19{,}2°$, erhält man durch vorsichtige Reduction des α-Phellandrennitrits (A. **336**, 39). Oxim, F. 72°. Semicarbazon, F. 173°. Ein rechtsdrehendes Carvotanaceton wurde ferner aus Carvonhydrobromid durch Reduction mit Zinkstaub und Methylalkohol erhalten (B. **34**, 1924). Mit H_2S vereinigt es sich ähnlich wie das Carvon (S. 488) zu der Verbindung $(C_{10}H_{16}O)_2H_2S$, F. 220°. Bei der Oxydation mit MnO_4K giebt es Brenztraubensäure und Isopropylbernsteinsäure (B. **33**, 2457). Mit PCl_5 liefert es Monochlorphellandren $C_{10}H_{15}Cl$, $Kp._{15}$ 108°, das mit Zinkstaub und Methylalkohol zu α-Phellandren reducirt wird (B. **38**, 1832).

Pulegon, *Δ⁴⁽⁸⁾-Menthen-3-on* $CH_3.CH\langle{}^{CH_2-CO}_{CH_2-CH_2}\rangle C{=}C(CH_3)_2$, Kp. 221°, D 0,936, n_D = 1,4846, ist in den aetherischen Oelen von *Mentha pulegium* und *Hedeoma pulegioïdes* enthalten, die unter dem Namen *Poleiöl* in den Handel kommen. Durch Addition von Wasserstoff geht das Pulegon in Menthon über, durch Oxydation wird es in β-Methyladipinsäure und Aceton,

durch Erhitzen mit Ameisensäure oder mit Wasser unter Druck in Aceton und 3-Methylcyclohexanon gespalten, das durch Oxydation ebenfalls β-Methyladipinsäure liefert (A. **289**, 337; B. **32**, 3338):

$$CH_3.CH\left\langle\begin{matrix}CH_2{-}CO\\CH_2{-}CH_2\end{matrix}\right\rangle C{:}C(CH_3)_2 \xrightarrow{2H} CH_3CH\left\langle\begin{matrix}CH_2.CO\\CH_2.CH_2\end{matrix}\right\rangle CH.CH(CH_3)_2$$

$$\downarrow$$

$$CH_3.CH\left\langle\begin{matrix}CH_2{-}CO\\CH_2{-}CH_2\end{matrix}\right\rangle CH_2 \xrightarrow{O} CH_3CH\left\langle\begin{matrix}CH_2{-}COOH\\CH_2{-}CH_2\end{matrix}\right. COOH.$$

Condensirt man andrerseits Methylcyclohexanon und Aceton mittelst Alkalien, so wird ein stellungsisomeres Pulegon, Kp. 215°, erhalten (A. **300**, 267).

Kocht man Pulegondibromid (1) mit Natriummethylatlösung, so entsteht Pulegensäure (2) $C_{10}H_{16}O_2$, wahrscheinlich unter Uebergang des sechsgliedrigen in ein fünfgliedriges Ringsystem; durch Oxydation mit MnO_4K wird die Pulegensäure in ein Oxylacton (3) übergeführt, das beim Erwärmen mit Schwefelsäure (2:1) unter Abspaltung von CO_2 und gleichzeitiger Ringerweiterung, durch eine der Pinakolinumlagerung völlig analoge Atomverschiebung, in 3,6,6-Trimethylcyclohexanon oder Pulenon (4) übergeht (A. **329**, 82; vgl. auch A. **376**, 154):

$$\begin{matrix}CH_3\,CH_3\\ (1)\ CBr\\ CBr\\ H_2C\quad CO\\ H_2C\quad CH_2\\ CH\\ CH_3\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_3\,CH_3\\ (2)\ C\\ \Vert\\ C\\ H_2C\quad CHCOOH\\ H_2C{-}{-}CHCH_3\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_3\,CH_3\\ (3)\ C{-}{-}O\\ C(OH)\\ H_2C\quad CH.CO\\ H_2C{-}{-}CHCH_3\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}(4)\ CH_3\,CH_3\\ C\\ H_2C\quad CO\\ H_2C\quad CH_2\\ CH\\ CH_3\end{matrix}$$

Aus der Pulegensäure entsteht durch CO_2-Abspaltung der Kohlenwasserstoff Pulegen C_9H_{16}, Kp. 139°, D 0,791, dessen Nitrosochlorid sich in ein dem Campherphoron (S. 518) sehr nahestehendes Keton, das Pulegenon $C_9H_{14}O$, Kp. 190°, überführen lässt (A. **327**, 125).

Das Pulegon vereinigt sich ebenso wie andere α,β-ungesättigte Ketone mit Natriummalonester (A. **345**, 158, 188) und Cyankali (C. 1907 I, 721).

Benzylidenpulegon, Kp. 203° (A. **305**, 267). Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Pulegon bei Gegenwart von Alkali entsteht unter gleichzeitiger Bindungsverschiebung das Isopulegonoxim (s. u.). Unter anderen Bedingungen erhält man Hydroxylaminadditionsproducte: Pulegonhydroxylamin $C_{10}H_{17}O(NHOH)$, F. 157°, das durch Oxydation Nitrosomenthon, F. 35°, durch Reduction Amidomenthon liefert (B. **31**, 1809; **32**, 3365), sowie Pulegonhydroxylaminoxim $C_{10}H_{17}(NHOH)({:}NOH)$, F. 118°, das durch Na und Alkohol zu 3,8-Diamidomenthan reducirt wird (B. **38**, 146).

Isopulegon, *Δ*$^{8(9)}$*-Menthen-3-on* $CH_3CH\left\langle\begin{matrix}CH_2{-}CO\\CH_2{-}CH_2\end{matrix}\right\rangle CHC\left\langle\begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}\right.$, Kp.$_{14}$ 103°, wird aus seinem Oxim, F. 120° (s. o.) beim Erwärmen mit Oxalsäure (A. **365**, 247), aus Pulegonhydrobromid mit basischem Bleinitrat, sowie aus seinem Alkohol, Isopulegol, dem Isomerisationsproducte des Citronellals (S. 469), durch Oxydation erhalten. Es enthält 2 asymmetrische C-Atome, tritt daher in verschiedenen geometrisch isomeren, optisch activen Modifi-

cationen auf. Durch Behandlung mit Barytwasser wird es in Pulegon zurückverwandelt (B. **32**, 3357).

Ein 2-**Oxy**-Δ^1-**menthen**-3-on $CH_3C\langle{C(OH)-CO \atop CH_2-CH_2}\rangle CH.CH\langle{CH_3 \atop CH_3}$, F. 84°, $Kp._{10}$ 110°, liegt sehr wahrscheinlich in dem aus den Buccoblättern (Genus *Barosma*) isolirten **Buccocampher** oder **Diosphenol** vor. Es zeigt in seinem Verhalten gleichzeitig Keton- und Phenolcharacter. Es giebt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, liefert ein Acetat und Benzoat, mit Phenylisocyanat ein Phenylurethan, F. 41°, mit Hydroxylamin ein Monoxim, F. 125°. Beim Erhitzen mit conc. HCl wird es in Thymol neben wenig Carvacrol übergeführt. Bei der Oxydation mit Ozon entsteht α-Isopropyl-γ-acetylbuttersäure, bei der Reduction mittelst Natrium und Alkohol 2,3-Dioxyhexahydrocymol, das durch MnO_4K zur α-Methyl-α_1-isopropyladipinsäure oxydirt wird. Synthetisch entsteht der Buccocampher durch Oxydation von Oxymethylenmenthon (S. 485) mit Ozon (B. **39**, 1158).

e) Menthadiënketone, *Ketodihydro*-p-*cymole* $C_{10}H_{14}O$. Von diesen ist das früher als Carvol, jetzt als Carvon bezeichnete Keton am wichtigsten wegen seiner genetischen Beziehung zu dem mit ihm isomeren Carvacrol und dem Limonen. Wie von den letzteren sind auch von dem Carvon drei Modificationen, das d-, das l- und das [d+l]-Carvon bekannt.

d-**Carvon** $CH_3.C\langle{CH-CH_2 \atop CO-CH_2}\rangle \overset{*}{C}H.C\langle{CH_3 \atop CH_2}$, $[\alpha]_D = +60°$, Kp. 230°, findet sich im Kümmelöl und im Dillöl. Es geht beim Erhitzen mit Kalihydrat, Phosphorsäure oder Ameisensäure (B. **32**, 1517) in das isomere Carvacrol (S. 187) über, man nimmt daher an, dass in dem Carvon die CO-Gruppe, wie die Hydroxylgruppe im Carvacrol, in Orthostellung zur Methylgruppe sich befindet. Mit PCl_5 liefert Carvon ein Carvondichlorid $C_{10}H_{14}Cl_2$, aus dem bei der Destillation mit Chinolin 2-Chlorcymol entsteht (B. **32**, 2555). Durch Reduction wird das Carvon unter verschiedenen Bedingungen in Dihydrocarveol (S. 480), Dihydrocarvon (S. 486) oder das bimoleculare Dicarvelon $(C_{10}H_{15}O)_2$ übergeführt (A. **305**, 223; B. **32**, 1323); beim Behandeln mit Ammoniumformiat giebt es Dihydrocarvylamin (S. 484). Durch Oxydation mit MnO_4K wird aus Carvon: *Oxyterpenylsäure* $C_8H_{12}O_5$ gebildet, die leicht ein Dilacton $C_8H_{10}O_4$, F. 129° (B. **27**, 3333; **28**, 2148), bildet. Die Carvone verbinden sich mit Schwefelwasserstoff, Chlor-, Brom- und Cyanwasserstoff und Brom (B. **28**, R. 548; A. **305**, 235; C. 1907 I, 568); Aufspaltung der Carvontribromide zu *Carvenoliden* $C_{10}H_{14}O_2$ s. A. **305**, 245. Mit Natriumbisulfit erhält man das Na-Salz der Carvondihydrodisulfonsäure (C. 1900 I, 1155). Beim Schütteln mit verdünnter SO_4H_2 liefert das Carvon unter Aufnahme von 1 Mol. H_2O Oxydihydrocarvon (Carvonhydrat) (B. **38**, 1719; **39**, 677).

Mit Acetessigester vereinigt sich Carvon bei Gegenwart von Natriumalkoholat zu einem dicyclischen Condensationsproduct (B. **36**, 225).

l-**Carvon,** $[\alpha]_D = -60°$, Kp. 230°, kommt im Krauseminzöl und im Kuromojiöl (B. **24**, 81) vor. Es wird durch Destillation seiner bei 211° schmelzenden Schwefelwasserstoffverbindung mit Kalilauge rein erhalten (A. **305**, 224).

[d+l]-**Carvon**, Kp. 230°, entsteht durch Vermischen von d- und l-Carvon, sowie durch Oxydation von Carveolmethylaether (S. 483). Bildung aus Terpineol s. B. **29**, R. 587.

Mit den entsprechenden drei Limonenen sind die drei Carvone durch die drei Carvoxime verknüpft, die nicht nur aus den Carvonen durch Hydroxylamin, sondern auch aus den Limonennitrosochloriden mit alkoholischem Kali erhalten werden, und zwar entsprechen sich d-Carvon und l-Limonen einerseits, l-Carvon und d-Limonen andrerseits, indem das l-Limonennitrosochlorid d-Carvoxim, das d-Limonennitrosochlorid l-Carvoxim giebt (S. 471).

d-**Carvoxim**, $[\alpha]_D = +39{,}71°$, und l-**Carvoxim**, $[\alpha]_D = -39{,}34°$, schmelzen bei 72°. [d+l]-**Carvoxim**, F. 93°, entsteht aus Dipentennitrosochlorid (S. 472). Mit conc. Schwefelsäure lagert sich Carvoxim in p-Amidothymol um (vgl. S. 79: Umlagerung von β-Phenylhydroxylamin zu p-Amidophenol; A. **279**, 366). **Hydroxylaminocarvoxim** $C_{10}H_{15}(NOH).NHOH$, Syrup, liefert bei der Oxydation das Dioxim eines Diketons $C_{10}H_{14}O_2$, F. 185—187°, das auch aus Carvon direct durch Luftoxydation bei Gegenwart von Baryt entsteht und wahrscheinlich 1,4-*Methylisopropenyldihydroresorcin* ist (B. **34**, 2105).

C. Bicyclische Terpengruppe.

Die Terpene dieser Gruppe sind von den monocyclischen Terpenen dadurch unterschieden, dass sie nur zwei einwertige Atome oder Atomgruppen zu addiren vermögen. Sie enthalten demgemäss zwei Kohlenstoffringe. Diese bicyclischen Terpene und ihre sauerstoffhaltigen Abkömmlinge sind mit den monocyclischen Terpenverbindungen durch zahlreiche Uebergänge verknüpft; wie diese, stehen sie zum p-Cymol in naher Beziehung und können meist leicht in dasselbe umgewandelt werden.

Ihre Dihydroverbindungen leiten sich vom Hexahydrocymol in der Weise ab, dass entweder zwei in m-Stellung zueinander befindliche Kohlenstoffatome des Hexamethylenringes durch eine Diagonalbindung miteinander verknüpft sind, wodurch ein combinirter Trimethylen- und Pentamethylenring entsteht: *Sabinan*- oder *Tanacetangruppe*, oder es ist das tertiäre Kohlenstoffatom der Isopropylgruppe mit einem zweiten Kohlenstoffatom des Hexamethylenringes verbunden. Je nachdem diese Verknüpfung in o-, m- oder p-Stellung erfolgt, entstehen die Grundkohlenwasserstoffe der *Caran*-, *Pinan*- und *Camphan*gruppe:

```
     CH3            CH3             CH3            CH3
CH   CH—CH2    CH2——CH—CH2     CH2——CH—CH      CH2—C——CH2
  \       |    |          |    |       / |     |   |    |
CH2—C——CH2     (CH3)2C    |    (CH3)2C/        | CH3CCH3|
    C3H7       |          |    |      |        |        |
               CH2—  CH—CH     CH2    CH—CH2   CH2—CH—CH2
  Sabinan         Caran            Pinan         Camphan.
```

Während diese Kern- oder Brückenbindungen den gewöhnlichen Additionsreactionen gegenüber beständig sind und sich dadurch von der Doppelbindung durchaus unterscheiden, werden sie durch Einwir-

kung höherer Temperatur, vor allem aber durch hydratisirende Reagentien häufig mit auffallender Leichtigkeit gesprengt, wodurch Abkömmlinge der monocyclischen Terpene entstehen.

I. Sabinan- oder Tanacetangruppe.

Die einander sehr nahestehenden Verbindungen dieser Gruppe, deren wichtigster Vertreter das Thujon oder Tanaceton ist, enthalten einen combinirten Trimethylen- und Pentamethylenring, und können durch Oxydation zu Carbonsäuren des Trimethylens abgebaut werden.

1. Kohlenwasserstoffe. Zu diesen gehört das Sabinen und die beiden Thujene. Alle drei enthalten das gleiche Kohlenstoffskelett und unterscheiden sich nur durch die Lage der Doppelbindung, da sie durch vorsichtige Reduction in den gleichen gesättigten, bicyclischen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, das Sabinan oder Thujan übergehen (C. 1911 I, 313).

Sabinen (1) $C_{10}H_{16}$, Kp. 163°—165°, D_{20} 0,842, n_D 1,4678, ist in seiner rechtsdrehenden Form im Sadebaumöl, Ceylon-Cardamomenöl, Majoranöl (A. **357**, 77) und Pileaöl (B. **40**, 2963) aufgefunden worden. Es liefert mit völlig trockener Salzsäure in CS_2-Lösung Terpinenmonochlorhydrat, mit Eisessig-Halogenwasserstoff die entsprechenden Terpinendihydrohalogenide (S. 474). Durch verdünnte Schwefelsäure wird es in der Kälte in optisch actives Terpinenol-4 und Terpinenterpin, in der Wärme in α-Terpinen umgewandelt. Bei der Oxydation mit MnO_4K verhält sich das Sabinen wie die meisten anderen Terpene mit semicyclisch gebundener Methylengruppe (vgl. β-Pinen und Camphen). Es bildet sich zunächst das Sabinenglycol (2), F. 54°, das weiterhin zu einer, durch ihr schwerlösliches Natriumsalz ausgezeichneten α-Oxysäure, der Sabinensäure (3), F. 57°, und dem um ein C-Atom ärmeren Sabinaketon (4), Kp. 212°, oxydirt wird. Letzteres geht beim Erwärmen mit wässeriger oder alkoholischer Schwefelsäure leicht unter Sprengung des Trimethylenringes in Δ^2-Isopropylcyclohexenon (6), (S. 443), durch weiteren Abbau in α-Tanacetondicarbonsäure (5) (S. 491) über (A. **359**, 266; B. **35**, 2045):

```
    CH2          CH2OH         COOH        ---------------------------->
(1) C        (2) COH       (3) COH     (4) CO      (5) COOH     (6) CO
HC   CH2     HC   CH2      HC   CH2    HC   CH2    HC   COOH    HC   CH2
H2C\ CH2  →  H2C\ CH2   →  H2C\ CH2 →  H2C\ CH2 →  H2C\ CH2     HC   CH2
    C            C             C           C           C            CH
    C3H7         C3H7          C3H7        C3H7        C3H7         C3H7
```

Ueber die Verwendung des Sabinaketons zum Aufbau des β-Terpinens s. S. 473.

α-Thujen $CH_3C\langle{CH-CH_2 \atop CH-CH_2}\rangle CC_3H_7$, Kp. 152°, D_{20} 0,8275, n_D 1,4504, und

β-Thujen $CH_3CH\langle{CH=CH \atop CH-CH_2}\rangle C.C_3H_7$ (?), fest, Kp. 150°, D_{20} 0,8248, n_D 1,4484,

sind durch Destillation aus dem Methylxanthogenat des Thujylalkohols (S. 491), sowie aus dem Thujylamin durch erschöpfende Methylirung und Erhitzen der entstandenen quartären Ammoniumbase gewonnen worden (B. **34**, 2276; **37**, 1481). Das α-Thujen liefert bei der Oxydation mit MnO_4K

α-Thujaketosäure (s. u.) und vereinigt sich mit zwei Mol. Halogenwasserstoff zu den entsprechenden Terpinendihalogenhydraten. Beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure geht es, wie das Sabinen, in actives Terpinenol-4 und Terpinenterpin über (A. **350**, 166; **356**, 201). Isomer mit diesen beiden Kohlenwasserstoffen ist das Isothujen, Kp. 172—175°, D 0,840, n_D 1,476, welches bei der trockenen Destillation von Thujylaminchlorhydrat entsteht (A. **286**, 99).

Sabinan, *Thujan* $C_{10}H_{18}$, Kp. 157°, entsteht durch Reduction von Sabinen, α- und β-Thujen mit Wasserstoff bei Gegenwart von Pt-schwarz (C. 1911 I, 313).

2. Alkohole. Sabinenhydrat, *Methylsabinaketol* $\frac{CH_3}{HO}\!\!>\!C\!<\!\!\frac{CH_2-CH_2}{CH-CH_2}\!\!>\!C.C_3H_7$ F. 39°, Kp. 195—201°, entsteht neben α-Terpinen durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Sabinaketon (S. 490). Mit Eisessig-Bromwasserstoff geht es in Terpinendibromhydrat, beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure in optisch actives Terpinenol-4 und Terpinenterpin über (A. **357**, 64).

Thujylalkohol, *Tanacetylalkohol* $CH_3CH\!<\!\!\frac{CHOH-CH_2}{CH——CH_2}\!\!>\!C.C_3H_7$, $Kp._{13}$ 92,5°, D 0,9249, n_D 1,4635, entsteht durch Reduction von Thujon oder Tanaceton, in das er durch Oxydation wieder übergeht. Er findet sich teils in freiem Zustande, teils in Form von Fettsäureestern im Wermutöl (A. **272**, 109).

Sabinol $CH_2\!=\!C\!<\!\!\frac{CH(OH)-CH_2}{CH——CH_2}\!\!>\!C.C_3H_7$, Kp. 211°, D_{20} 0,9432, ein ungesättigter, secundärer Alkohol, welcher in Form seines Essigesters im Sadebaumöl, *Oleum Sabinae*, vorkommt. Es wird durch kurzes Erhitzen mit Zinkstaub in Tanaceton, durch Reduction mit Na und Alkohol in Tanacetylalkohol, durch Wasser entziehende Mittel in Cymol umgewandelt. Durch vorsichtige Oxydation mit MnO_4K wird es in **Sabinylglycerin** $C_{10}H_{15}(OH)_3$, F. 153°, übergeführt, das leicht unter H_2O-Abspaltung in Cuminalkohol übergeht; bei energischer Oxydation entsteht α-Tanacetondicarbonsäure (s. u. und B. **33**, 1191, 1459; vgl. a. A. **360**, 98).

3. Amine. Thujylamin $C_{10}H_{17}NH_2$, Kp. 195°, durch Reduction von Thujonoxim. Sein Chlorhydrat giebt beim Erhitzen Isothujen (s. o.).

4. Ketone. Thujon, *Tanaceton* $C_{10}H_{16}O$ (1), Kp. 200°, D 0,917, n_D = 1,4511, findet sich in der Natur in zwei physikalisch isomeren Formen, das linksdrehende α-Thujon, $[α]_D$ —10,23°, Semicarbazon, F. 186°, Oxim, flüssig, hauptsächlich im Thujaöl, das rechtsdrehende β-Thujon, $[α]_D$ +76,16°, Semicarbazon, F. 171° und 175°, Oxim, F. 55°, hauptsächlich im Rainfarnöl von *Tanacetum vulgare*. Gemische beider Formen sind im Wermutöl, Salbeiöl, Absintöl und Artemisiaöl von *Artemisia Barrelieri* nachgewiesen worden (A. **336**, 247). Bei der Oxydation mit MnO_4K erhält man aus beiden Formen die chemisch isomeren α- und β-**Thuja-** oder **Tanacet-ketoncarbonsäuren** $CH_3CO.C_7H_{12}.CO_2H$, F. 75° und 78°, von denen die α-Säure gesättigt, die β-Säure ungesättigt ist. Beim Erhitzen verwandelt sich die α- in die β-Säure, welch letztere (2) durch Oxydation zunächst in ein Diketon (3) und dann in δ-Dimethyllävulinsäure (4) übergeführt wird. Die α-Tanacetketonsäure (5) wird durch Brom und Alkali zu α-**Tanacetondicarbonsäure** (6) $C_9H_{14}O_4$, F. 142°, einer gesättigten, zweibasischen, leicht ein Anhydrid bildenden Säure abgebaut, welche auch durch Oxydation von Sabinol (s. u.), Sabinen (S. 490) und α-Thujen (S. 490) entsteht:

```
             CH3          CH3            CH3            CH3
(4) CO2H  (3) CO      (2) CO        (1)  C         (5) CO        (6) CO2H
H2C       <- H2C     <- H2C  CO2H  <- HC  CO    ->  HC  CO2H  ->  HC  CO2H
H2C          H2C        H2C  CH       H2C\ CH2      H2C\ CH2      H2C\ CH2
 CO           CO          C             C             C             C
 C3H7         C3H7        C3H7          C3H7          C3H7          C3H7
```

Durch Condensation mit Benzaldehyd bildet das Thujon: **Benzylidenthujon**, $Kp._9$ 178°, welches durch Permanganat in Benzoësäure und Homotanacetondicarbonsäure $C_{10}H_{16}O_4$, F. 148°, gespalten wird; diese Säure enthält ebenso wie die α-Tanacetondicarbonsäure und das Tanaceton selber wahrscheinlich den Trimethylenring (B. **36**, 4367; vgl. indessen B. **33**, 1192).

Thujon geht mit alkoholischer Schwefelsäure behandelt in *Isothujon* über. Beim Erwärmen auf 280° verwandelt es sich in *Carvotanaceton*; diese beiden Ketone sind im Gegensatz zum Thujon ungesättigt (B. **28**, 1959). Thujonoxim, F. 54°, geht mit alkoholischer Schwefelsäure in Carvacrylamin über (B. **30**, 325); durch Behandlung mit PCl_5 wird es in das lactamartig gebaute Thujonisoxim, F. 90°, umgewandelt (A. **336**, 270).

Isothujon $CH_3.C\langle{}^{CO\text{--}CH_2}_{C(CH_3).CH.CH(CH_3)_2}$ (?), Kp. 231°, D 0,927, $n_D = 1,4822$, F. 119°. α- und β-Semicarbazon, F. 208° und 148°. Oxim, F. 120°. Benzylidenisothujon $(C_{10}H_{14}O){:}CHC_6H_5$, F. 83°. Das Isothujon giebt durch Oxydation ein Ketolacton $C_{10}H_{16}O_3$ und weiterhin β-Isopropyllävulinsäure $CH_3COCH(C_3H_7).CH_2COOH$; durch Reduction entsteht ein gesättigter Alkohol, das **Thujamenthol**, *Dihydroisothujol* $C_{10}H_{19}OH$, Kp. 212°, D 0,9015, $n_D = 1,4636$, das durch Oxydation mit Chromsäure in das **Thujamenthon** $C_{10}H_{18}O$, Kp. 208°, D 0,891, n_D 1,447, übergeht. Oxim, F. 95°. Isoxim, F. 117°. Alle diese Verbindungen sind wahrscheinlich Abkömmlinge des Cyclopentans (A. **323**, 348; **336**, 276: B. **28**, 1958).

Umbellulon $CH_3.C\langle{}^{CH\text{--}CO}_{CH\text{--}CH_2}\rangle C.C_3H_7$, $Kp._{10}$ 93°, $[\alpha]_D - 37°$, findet sich in reichlicher Menge in den Blättern des kalifornischen Lorbeers *Umbellularia Californica*. Semicarbazon, F. 242°. Es lagert sich beim Erhitzen auf 280° in Thymol um. Durch Bromirung und nachfolgende Destillation entsteht neben anderen, bromhaltigen Producten p-Cymol. Natrium und Alkohol reduciren es zum gesättigten Alkohol $C_{10}H_{17}.OH$, $Kp._{10}$ 90°, der durch Oxydation mit Chromsäure in das Dihydroumbellulon $C_{10}H_{16}O$, $Kp._{10}$ 85°, übergeht. Die Benzylidenverbindung des letzteren liefert bei der Oxydation mit MnO_4K ebenso wie das Benzylidenthujon (s. o.) l-Homotanacetondicarbonsäure (B. **40**, 5017; **41**, 3988).

Caran-, Pinan- und Camphangruppe.

Die Abkömmlinge dieser Gruppen enthalten, wie bereits S. 489 auseinandergesetzt wurde, einen Hexamethylenring, in dem zwei zueinander in o-, m- oder p-Stellung befindliche Kohlenstoffatome durch eine Kohlenstoffbrücke miteinander verbunden sind. In der Natur sind bisher nur Verbindungen mit einer m- oder p-Kohlenstoffbrücke aufgefunden worden. Zu den ersteren gehört das in der Natur ausserordentlich weit verbreitete *Pinen*, zu den letzteren der *Campher*, der wichtigste Abkömmling dieser Gruppe und das ihm nahe verwandte

Fenchon, sowie die von ihnen abgeleiteten Terpene, das *Camphen* und *Fenchen*.

Characteristisch für die Verbindungen dieser Gruppen ist die auffallende Leichtigkeit, mit der sie, namentlich unter dem Einflusse saurer Reagentien, intramoleculare Umlagerungen erleiden, die häufig mit einer völligen Veränderung des Ringsystems verbunden sind, wodurch die Erkenntnis des Zusammenhanges der Umwandlungsproducte und die Aufklärung ihrer Constitution ausserordentlich erschwert wird.

Nomenclatur. Die Bezeichnungen leiten sich meist von den an ihr Vorkommen im Pflanzenreich erinnernden Namen einiger besonders wichtiger Verbindungen ab (vgl. S. 466). Nur in einzelnen Fällen erscheint eine systematische Nomenclatur zweckmässig, wobei man die den drei Haupttypen dieser Gruppen (s. S. 489) entsprechenden, bisher unbekannten, entmethylirten Kohlenwasserstoffe, die man als Norcamphan, Norpinan und Norcaran bezeichnet, zu Grunde legt, und deren Kohlenstoffatome in folgender Weise mit Zahlen versieht:

```
3   4   5          3   4    5          3   4    5
CH2—CH—CH2         CH2—CH2—CH          CH2—CH2—CH2
|    |    |        |       / |         |         |
|  7 CH2  |        |  7 CH2  |         |  7 CH2  |
|    |    |        |    |    |         |    |  \ |
CH2—CH—CH2         CH2—CH—CH2          CH2—CH - CH
2    1    6        2    1    6         2    1    6
Norcamphan         Norpinan            Norcaran
```

II. Carangruppe.

Die Verbindungen dieser Gruppe schliessen sich der Sabinangruppe insofern an, als sie ebenfalls einen Trimethylenring enthalten, der aber mit einem Hexamethylenring combinirt ist. Kohlenwasserstoffe, dieser bisher nur durch Synthese erschlossenen Gruppe sind nicht bekannt.

Caron (Formel s. u.), $Kp._{15}$ 100°, entsteht aus Dihydrocarvonhydrobromid mit alkoholischem Kali. Es ist relativ beständig gegen Kaliumpermanganat, von dem es erst bei Wasserbadtemperatur angegriffen und zu Caronsäure oder 1,1-Dimethyl-2,3-trimethylendicarbonsäure (1) (S. 10) oxydirt wird. Andererseits kann der Trimethylenring des Carons nach drei verschiedenen Richtungen hin gesprengt werden. 1. Spaltung zwischen C_6 und C_7: beim Erhitzen auf ca. 210° lagert sich das Caron in Carvenon (2) um (B. **32**, 1222); durch Bromwasserstoffsäure wird es wieder in Dihydrocarvonhydrobromid, durch Schwefelsäure in Oxytetrahydrocarvon übergeführt. 2. Spaltung zwischen C_1 und C_7: das aus dem Caronoxim, F. 78°, durch Reduction entstehende, gegen MnO_4K beständige Carylamin $C_{10}H_{17}NH_2$, lagert sich mit Salzsäure in das isomere, ungesättigte Vestrylamin (3) um, dessen Chlorhydrat beim Erhitzen Carvestren liefert (B. **27**, 3486). 3. Spaltung zwischen C_1 und C_6: das aus Cyandihydrocarvonhydrobromid mit alkoholischem Kali gewonnene **Cyancaron** $C_{10}H_{15}(CN)O$, F. 55°, das ebenfalls zu Caronsäure abgebaut werden kann, liefert beim Erwärmen mit Kalilauge Eucarvon (4) (s. u.) (C. 1910 I, 924):

```
(1)   HOOC—CH\   /CH3  <-┐      4     5     6   7            ┌->  CH3.CH — CO — CH
      HOOC—CH/ C \CH3    │ CH3.CH — CO — CH\   /CH3      │        CH2—CH2—C.CH</CH3 (2)
                         │                    C            │                     \CH3
CH3.C — CO—CH2\  /CH3    │     CH2—CH2—CH/   \CH3      │    CH3.CH—CH(NH2).CH2       (3)
(4) CH—CH=CH   C \CH3 <-┘      3    2    1                └->   CH2—CH2 - - CH2.C</CH2
                                   Caron                                         \CH3
```

Ein **Oxycaron** $C_{10}H_{16}O_2$, Kp.$_{19}$ 135°, ist vom Dihydrocarvondibromid aus erhalten worden; letzteres liefert mit Natronlauge Oxybromtetrahydrocarvon, welches bei Behandlung mit methylalkoholischem Kali in Oxycaron übergeht; versetzt man dieses mit verdünnter Schwefelsäure, so wird es in ein Ketoderivat des Terpins (S. 478) übergeführt (B. **31**, 3208).

Eine ähnliche Constitution und analoge Umwandlungen wie das Caron zeigt die aus Benzol und Diazoessigester gewonnene Pseudophenylessigsäure oder Norcaradiëncarbonsäure (s. d.).

Eucarvon (Formel s. o. 4), Kp.$_{12}$ 86°, D_{20}=0,952, n_D=1,5048 (A. **339**, 94) gehört sehr wahrscheinlich zu den heptacarbocyclischen Verbindungen, wird aber wegen seiner Beziehungen zum Caron hier abgehandelt. Es entsteht aus Carvonhydrobromid mit alkoholischem Kali, offenbar unter Zwischenbildung des unbeständigen α,β-ungesättigten Carons (vgl. o. den Uebergang des Cyancarons in Eucarvon). Es ist optisch inactiv. Beim Eindampfen mit methylalkoholischem Kali giebt es eine tiefblaue, unbeständige Färbung. Semicarbazon, F. 184°. Oxim, F. 106°. Oxaminoxim, F. 142° (A. **330**, 275). Es vereinigt sich mit Benzaldehyd zum Benzylideneucarvon, F. 113°. Bei der Oxydation liefert es Essigsäure und as-Dimethylbernsteinsäure. Bei der Reduction mit Na und Alkohol entstehen nebeneinander: **Dihydroeucarveol** $C_{10}H_{17}OH$, Kp.$_{21}$ 109°, und **Tetrahydroeucarveol** $C_{10}H_{19}OH$, Kp. 220°, die durch Oxydation in die zugehörigen Ketone: **Dihydroeucarvon** $C_{10}H_{16}O$, Kp.$_{14}$ 87° (B. **28**, 646) und **Tetrahydroeucarvon** $C_{10}H_{18}O$, Kp.$_{13}$ 91—93° (B. **31**, 2071) übergehen. Letzteres liefert mit Chromsäure eine Ketonsäure $C_{10}H_{18}O_3$, aus der mit Kaliumhypobromit β,β-Dimethylpimelinsäure erhalten wird, was für das Vorhandensein eines siebengliedrigen Ringes spricht.

Bei längerem Erhitzen lagert sich Eucarvon in Carvacrol um; ähnlich entsteht bei der Einwirkung von PCl_5 auf Eucarvon 2-Chlorcymol. Das aus dem Oxaminoxim des Eucarvons durch Reduction erhaltene, ungesättigte Diamin liefert bei der Destillation seines Phosphats p-Cymol. Man hat in diesen Fällen die intermediäre Bildung eines Cycloheptatriënderivates anzunehmen, das sich unter den Reactionsbedingungen in das beständigere Benzolderivat umlagert (vgl. den Uebergang des Cycloheptatriëns in Benzylbromid S. 23).

Dihydroeucarvylamin $C_{10}H_{17}NH_2$, Kp.$_{40}$ 117°, aus Eucarvoxim; sein Chlorhydrat liefert beim Erhitzen *Euterpen* (A. **305**, 239). **Tetrahydroeucarvylamin** $C_{10}H_{19}NH_2$, Kp. 210° (A. **339**, 115).

III. Pinangruppe.

1. Kohlenwasserstoffe.

Pinen. Das Pinen ist in den aetherischen Oelen ausserordentlich verbreitet und bildet vor allem den Hauptbestandteil der aus verschiedenen Nadelhölzern, besonders den Pinusarten, gewonnenen aetherischen Oele: der Terpentinöle.

Terpentinöl. Der aus den Nadelhölzern ausfliessende Harzsaft, Terpentin genannt, besteht aus einer Lösung von Harzen in Terpentinöl, welches beim Destilliren mit Wasser übergeht, während das Harz Colophonium (Geigenharz) zurückbleibt. Das Terpentinöl ist eine farblose Flüssigkeit, D 0,856—0,87, Kp. 155—165°; den ihm anhaftenden Geruch verdankt es durch Einwirkung der Luft sich bildenden superoxydartigen Oxydationsproducten (B. **29**, R. 871; **31**, 3040). In Wasser ist es fast unlöslich, mischt sich mit absolutem Alkohol und Aether. Es löst Schwefel,

Phosphor und Kautschuk, und dient zur Darstellung von Firnissen und Oelfarben.

Je nach der Herkunft unterscheiden sich die Terpentinöle, namentlich durch ihr verschiedenes optisches Drehungsvermögen. Die amerikanischen, algerischen und griechischen Terpentinöle enthalten hauptsächlich d-Pinen, die französischen und spanischen Oele l-Pinen. Ausserdem findet sich Pinen teils rechts-, teils linksdrehend in vielen anderen aetherischen Oelen, dem Eucalyptusöl, Wachholderbeeröl, Salbeiöl u. a. m.

Das Pinen ist in den meisten Fällen, so vor allen Dingen in den Terpentinölen, von geringen Mengen eines höher siedenden, ihm sehr nahe verwandten Terpens begleitet, das mit Salzsäure das gleiche Chlorhydrat liefert, in seinen Oxydationsproducten dagegen von ihm characteristisch abweicht, und das man von dem gewöhnlichen α-Pinen als β-Pinen unterscheidet.

```
                    CH —C(CH3)—CH
                             /  |
[d+l]-α-Pinen  |  (CH3)2C  /    |  , Kp.155°, D20 0,858, nD=1,46553(21°),
                             |  |
                    CH2——————CH—CH2
```

d-α-Pinen wird durch fractionirte Destillation aus amerikanischem Terpentinöl, **l-α-Pinen** aus französischem Terpentinöl erhalten, aber nicht chemisch rein. Zur Reindarstellung des α-Pinens verwandelt man dasselbe in das leicht zu reinigende Nitrosochlorid — das β-Pinen liefert mit Nitrosylchlorid kein Additionsproduct — und setzt aus demselben mit Hilfe von Anilin, oder durch Kochen mit Natriumacetat und Eisessig das α-Pinen in Freiheit, das man so in chemisch reinem Zustande, allerdings stets in inactiver Form erhält. Künstlich wurde l-α-Pinen durch Erhitzen der Nopinolessigsäure (S. 501), d-α-Pinen durch trockene Destillation des Methylxanthogenats vom Pinocampheol (S. 499) erhalten (A. **368**, 1; C. 1908 I, 1179).

Das Pinen enthält eine doppelte Bindung. Es vereinigt sich mit 2Cl oder 2Br zu Verbindungen, die beim Erhitzen in Halogenwasserstoff und p-Cymol zerfallen. Durch Einwirkung feuchter Halogenwasserstoffsäuren entstehen aus Pinen Dipentendihalogenide, während mit völlig trockenem Halogenwasserstoff in der Kälte Monohalogenhydrate erhalten werden. Dieselben enthalten jedoch, ebenso wie die Halogenadditionsproducte nicht mehr den Pinenring, es hat vielmehr bei der Einwirkung von Halogenwasserstoff eine völlige Aenderung des Ringsystems stattgefunden, wodurch Abkömmlinge des Borneols (S. 506) entstanden sind: die Pinenhydrohalogenide sind identisch mit den Bornylhaloïden. Ebenso entstehen beim Behandeln des Pinens mit organischen Säuren, wie Oxalsäure, Trichloressigsäure, Salicylsäure u. a. Ester des Borneols bez. des ihm stereoisomeren Isoborneols. Dieser leichte Uebergang des Pinens in Borneol bez. Isoborneol ist technisch verwertet worden zur künstlichen Darstellung des Camphers aus Terpentinöl (vgl. S. 510). Durch Einwirkung verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure auf Pinen entsteht Terpinhydrat, während es gelingt, mit Schwefelsäure und Eisessig oder Benzolsulfosäure (C. 1909 II, 25) das primäre Hydratationsproduct, das α-Terpineol (S. 481) festzuhalten. Beim Erhitzen auf 250—270° lagert sich Pinen in Dipenten um.

Eingehend sind die Oxydationsproducte des Pinens untersucht worden. Schon an der Luft absorbirt das Terpentinöl allmählich Sauerstoff unter Bildung von Superoxyden (B. **31**, 3046) und verharzt, daneben treten Ameisensäure, Essigsäure und in geringer Menge Cymol auf; über die Bildung von Pinolhydrat aus Pinen an der Luft unter Mitwirkung des Sonnenlichtes s. S. 499. Durch energische Oxydationsmittel wie Salpetersäure entsteht Terebinsäure (S. 497), p-Toluylsäure, Terephtalsäure u. a. m. Durch

Chromsäuremischung wird als Hauptproduct Terpenylsäure (s. u.) erhalten. — Durch Oxydation mit Mercuriacetat entsteht rac. Sobrerol (S. 499), das weiterhin zu Oxydihydrocarvon oder Carvonhydrat (S. 488) oxydirt wird. Aus letzterem entsteht beim Erwärmen mit Oxalsäure unter Abspaltung von Wasser Carvon und Carvacrol, durch weitere Oxydation mit MnO_4K Terpenylsäure (S. 497) (C. 1909 I, 1561).

Durch vorsichtige Oxydation von Pinen mit Kaliumpermanganat erhält man aus jedenfalls zunächst gebildetem **α-Pinenglycol** $C_{10}H_{16}(OH)_2$, Kp.$_{14}$ 146° (B. **27**, 2270), als Hauptproduct eine Ketonmonocarbonsäure, die **Pinonsäure** $C_{10}H_{16}O_3$, F. 70° (activ), F. 104° (inactiv), Kp.$_{15}$ 187° (C. 1909 II, 2158). Daneben entsteht in geringer Menge eine Ketondicarbonsäure, die **Pinoylameisensäure** $C_{10}H_{14}O_5$, F. 79°. Das bei der Einwirkung von Ozon auf Pinen entstehende Pinenozonid liefert beim Zersetzen mit Wasser ebenfalls Pinonsäure (B. **41**, 38).

Aus der leicht angreifbaren Pinonsäure wird durch Oxydation mit Brom und Alkali oder mit verdünnter Salpetersäure die sehr beständige **Pinsäure** $C_9H_{14}O_4$, F. 102°, und aus dieser durch Vermittelung der α-Brom- und α-Oxypinsäure und Oxydation der letzteren: die **Norpinsäure** $C_8H_{12}O_4$, F. 174°, erhalten. Die beiden letzteren, sehr beständigen Säuren enthalten wahrscheinlich einen Tetramethylenring.

Baeyer nimmt daher in Uebereinstimmung mit Wagner auch für Pinonsäure und Pinen das Vorhandensein eines viergliedrigen sog. Piceanringes an (B. **29**, 2776). Der Oxydationsverlauf wird durch folgendes Schema veranschaulicht:

```
   CO2H            CH3            CH3
   OC              C              OC            HO2C            HO2C
     \            // \              \              \               \
HO2C H2C CH    HC H2C CH    HO2C H2C CH    HO2C H2C CH         H2C CH
    CH3.C  |  <--  CH3.C  |  -->  CH3.C  |  -->  CH3.C  |  -->  CH3.C
H2C   |   CH2 H2C   |   CH2  H2C   |   CH2  H2C      CH2 HO2C      CH2
   \  |  /       \  |  /        \     /        \     /        \  |  /
    CH            CH             CH             CH             CH
Pinoylameisensre  α-Pinen      Pinonsäure     Pinsäure      Norpinsäure.
```

Der Abbau der Pinonsäure und Pinoylameisensäure ist ferner auf zwei anderen Wegen erreicht worden:

1. Durch Chromsäure wird aus Pinonsäure die **Ketoisocamphersäure** $C_{10}H_{16}O_5$ erhalten, welche auch durch Oxydation von Campholensäure (S. 516) entsteht. Die Ketoisocamphersäure kann zu **Isocamphoronsäure** $CO_2HC(CH_3)_2CH(CH_2CO_2H)_2$ (Synthese: C. 1901 I, 221) und weiterhin zu **Dimethyltricarballylsäure** $COOHC(CH_3)_2CH(COOH)CH_2COOH$ abgebaut werden; die Constitution der letzteren Säure wird durch die Spaltung der entsprechenden Oxysäure (B. **30**, 1959) beim Schmelzen mit Kali in Dimethylbernsteinsäure und Oxalsäure bewiesen (vgl. Oxycamphoronsäure, S. 523). Die eigenartige Bildung der Ketoisocamphersäure aus der Pinonsäure kann man neueren Interpretationen zufolge (vgl. B. **32**, 2080) so auffassen, dass sich unter Wasseraufnahme zunächst der 4-gliedrige Piceanring der Pinonsäure in den fünfgliedrigen Camphoceanring (S. 416) umlagert:

```
      CH2.CHCH2CO2H              CH2 - - - CHCH2CO2H          CH2 — CHCH2CO2H
CH3COĊH . Ċ(CH3)2   --> CH(OH)                      --> CO2H
                                 C(CH3)(OH).Ċ(CH3)2           CH3CO.Ċ(CH3)2
    Pinonsäure          α-Dioxydihydrocampholensäure        Ketoisocamphersäure.
```

2. Durch Erhitzen mit Säuren erleidet die Pinonsäure unter intermediärer hydrolytischer Spaltung eine Umlagerung zu **Homoterpenylsäure-**

methylketon [*Methoaethylheptanonolid*] $\begin{matrix}(CH_3)_2\overset{|}{C}.CH.CH_2.CO\overset{|}{O} \\ \dot{C}H_2.CH_2.CO.CH_3\end{matrix}$, eine Substanz, die wir als Abbauproduct des Terpineols (S. 481) bereits kennen gelernt haben. Ebenso wird Pinoylameisensäure zu **Homoterpenoylameisensäure** $\begin{matrix}(CH_3)_2\overset{|}{C}.CH.CH_2.CO\overset{|}{O} \\ \dot{C}H_2.CH_2.CO.COOH\end{matrix}$ umgelagert. Diese Umlagerungsproducte liefern bei weiterer Oxydation (B. **29**, 2775):

Homoterpenylsäure $\begin{matrix}(CH_3)_2\overset{|}{C}.CH.CH_2.CO\overset{|}{O} \\ \dot{C}H_2.CH_2.COOH\end{matrix}$

Terpenylsäure $\begin{matrix}(CH_3)_2\overset{|}{C}.CH.CH_2.CO\overset{|}{O} \\ \dot{C}H_2COOH\end{matrix}$

Terebinsäure $\begin{matrix}(CH_3)_2\overset{|}{C}.CH.CH_2.CO\overset{|}{O} \\ \dot{C}OOH\end{matrix}$

Terebinsäure $C_7H_{10}O_4$, F. 175°, zuerst durch Oxydation von Terpentinöl mit Salpetersäure erhalten, entsteht auch durch Oxydation von Terpenylsäure am besten mit Permanganat, sowie von Isopropylbernsteinsäure mit Chromsäure. Synthetisch wird sie durch Condensation von Aceton und Brombernsteinsäureester mit Zinkkupfer oder durch Einwirkung von CH_3MgJ auf Acetbernsteinsäureester (C. 1907 I, 1202) erhalten; vgl. a. Teraconsäure (B. **29**, 933; C. 1898 I, 558; 1899 I, 1158). Sie verhält sich analog den Paraconsäuren (s. Bd. I). Durch Erhitzen liefert sie unter CO_2-Abspaltung **Brenzterebinsäure** $(CH_3)_2C{:}CHCH_2COOH$ (s. Bd. I), daneben **Isocaprolacton** und **Teraconsäure** $(CH_3)_2C{:}C(COOH)CH_2COOH$, aus der sie durch Erwärmen mit Mineralsäuren wiedergewonnen wird. Mit Barythydrat giebt die Terebinsäure das krystallisirende Baryumsalz der Diaterebinsäure oder Oxyisopropyl-bernsteinsäure. Durch Oxydation mit Salpetersäure wird die Terebinsäure in Dicarboxyvalerolactonsäure $CO_2H.\overset{|}{C}(CH_3)CH(COOH)CH_2CO\overset{|}{O}$ übergeführt (B. **32**, 3662). Ueber Bildung der Terebinsäure aus Caronsäure s. S. 10.

Terpenylsäure $C_8H_{12}O_4$, F. 90°, entsteht durch Oxydation von Terpentinöl mit Chromsäuremischung und von Homoterpenylsäure mit Salpetersäure (B. **29**, 2789). Synthetisch ist sie durch Einwirkung von CH_3MgJ auf β-Acetylglutarsäureester erhalten worden (C. 1907 I, 1202). Sie liefert bei der Destillation **Teracrylsäure** $(CH_3)_2C{:}CH(CH_3)CH_2COOH$ (s. Bd. I). Durch Reduction geht die Terpenylsäure in β-Isopropylglutarsäure über, aus der sie durch Oxydation mit Chromsäure wiedergewonnen wird (vgl. B. **29**, 930, 2621; C. 1899 I, 1157). Oxyterpenylsäure vgl. S. 488.

Homoterpenylsäure $C_9H_{14}O_4$, F. 102°, entsteht durch Oxydation von Homoterpenoylameisensäure (s. o.) mit rauchender Salpetersäure oder mit Bleioxyd (B. **29**, 1916); sie entsteht synthetisch aus CH_3MgJ und β-Acetyladipinsäureester (C. 1907 I, 1202).

Die Oxydation des Pinens zu Pinonsäure und die hydrolytische Umlagerung der letzteren zu Homoterpenylsäuremethylketon ist gewissermassen als die Umkehrung der Vorgänge zu betrachten, die sich bei der hydrolytischen Ueberführung des Pinens in Terpinhydrat, Terpineol (S. 481) und der oxydativen Spaltung des letzteren zu Homoterpenylsäuremethylketon (S. 481) vollziehen.

d-Pinenhydrochlorid $C_{10}H_{17}Cl$, F. 131°, Kp. 208°, entsteht durch Einleiten von trockener Salzsäure in gut gekühltes Pinen. Es bildet eine weisse

Krystallmasse, die nach Campher riecht, und daher früher auch als *künstlicher Campher* bezeichnet wurde. Das Hydrochlorid aus d-Pinen ist optisch inactiv, das l-Pinenhydrochlorid ist linksdrehend $[\alpha]_D = -30^0$ ungefähr. Pinenhydrobromid, F. 40° (A. **227**, 282). Pinenhydrojodid $C_{10}H_{17}J$, $Kp._{15}$ 119°. Die Pinenhydrohalogenide sind identisch mit den Bornylhaloïden (S. 506); es ergiebt sich dies daraus, dass die durch Einwirkung von Magnesium auf Pinenchlorhydrat in aetherischer Lösung erhaltene Mg-Verbindung $C_{10}H_{17}Mg.Cl$ durch Zersetzen mit Wasser in Camphan (S. 504), durch Einwirkung von Sauerstoff in Borneol übergeht (B. **39**, 1127). Es findet also bei der Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf Pinen ein »Gleiten« der Dimethylmethylenbrücke von der m- in die p-Stellung statt. Durch eine völlig analoge Verschiebung der Methylengruppe des Piceanringes gelangt man zu Abkömmlingen des Fenchylalkohols. Hierdurch erklärt sich das allerdings untergeordnete Auftreten von Fenchylchlorid unter den Einwirkungsproducten von HCl auf Pinen. Aus dem Pinenchlorhydrat entsteht durch Abspaltung von Salzsäure, die auffallend schwierig erfolgt, Camphen. Auch dieser Uebergang ist das Ergebnis einer weitgehenden Umlagerung. Unterchlorige Säure addirt sich an Pinen unter Lösung der doppelten Bindung und des viergliedrigen *Picean*ringes (S. 496). Durch Einwirkung von Alkalien auf die entstehenden Dichlorhydrine $C_{10}H_{18}O_2Cl_2$ wurden Pinoloxyd, Sobrerythrit, Pinolchlorhydrine (S. 500) u. a. Verb. erhalten (B. **32**, 2064).

Pinendibromid $C_{10}H_{16}Br_2$, F. 170°, durch Einwirkung von Brom auf Pinen in Tetrachlorkohlenstoff (A. **264**, 1). Es gehört sehr wahrscheinlich ebenso wie das Pinenchlorhydrat dem Camphertypus an, da es durch Na und Alkohol zu Camphan (S. 504) reducirt wird (B. **33**, 3423). Bei der Behandlung mit Zinkstaub liefert es ein mit Pinen und Camphen isomeres Terpen, F. 67°, Kp. 153°, welches keine doppelte Bindung zu enthalten scheint, ein sog. *Tricyclen* (S. 504).

Pinennitrosochlorid, F. 115°, wird mit Nitrosylchlorid, oder Amylnitrit, Eisessig und Salzsäure erhalten. Durch Aether-Chlorwasserstoff wird es, ebenso wie Limonennitrosochlorid (S. 471) in Hydrochlorcarvoxim umgelagert (B. **29**, 12); mit CNK setzt es sich zum Nitrosocyanid, F. 171°, um (C. 1902 II, 363). **Pinennitrosobromid**, F. 92°. Während aromatische Basen, wie Anilin und Methylanilin unter Abspaltung von NOCl Pinen regeneriren (S. 495), setzt es sich mit aliphatischen Basen zu Nitrolaminen um: Pinennitrolamin, F. 137° (C. 1907 I, 1040): Pinennitrolpiperidid, F. 119°. Durch Einwirkung von Natriumalkoholat liefert es unter HCl-Abspaltung **Nitrosopinen** $C_{10}H_{14}$:NOH, F. 131°, das als das Oxim eines ungesättigten Ketons, des Carvopinons (S. 500) angesehen wird, in das es beim Erwärmen mit wässeriger Oxalsäure übergeht. Durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig liefert es Pinylamin $C_{10}H_{15}NH_2$ (S. 500); daneben entsteht ein mit dem Campher isomeres Keton, das Pinocamphon (S. 501).

β-Pinen, *Nopinen* (Formel s. u.), Kp. 162—163°, D_{22} 0,866, $n_D = 1{,}4724$, findet sich in geringer Menge neben α-Pinen in den Terpentinölen, besonders im amerikanischen, und zwar stets in einer linksdrehenden Form. Es wurde ausserdem im Kienöl, sibirischen Fichtennadelöl, Citronenöl, Corianderöl, Ysopöl (C. 1909 II, 2158) u. a. nachgewiesen. Synthetisch ist es aus der Nopinolessigsäure (S. 501) durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid erhalten worden (A. **363**, 9). Es vereinigt sich mit Chlorwasserstoff zu einem Gemisch von Bornylchlorid und Dipentendichlorhydrat, mit Nitrosylchlorid liefert es im Gegensatz zum α-Pinen kein Additionsproduct. Dagegen verbindet es sich mit salpetriger Säure zu einem sehr unbeständigen Pseudonitrosit, das durch

Behandlung mit Ammoniak, oder durch Destillation mit Wasserdampf (A. **346**, 243) unter Abspaltung von untersalpetriger Säure in **Nitroterebenten,** *Nitro-β-pinen* $C_{10}H_{15}NO_2$ übergeht. Letzteres liefert bei der Reduction mit Sn und HCl **Amidoterebenten** $C_{10}H_{15}NH_2$, Kp.$_{12}$ 95°, aus dem mit salpetriger Säure ein Alkohol erhalten wird, der bei der Oxydation mit Chromsäure in Tetrahydrocuminaldehyd bez. Cuminsäure übergeht (A. **346**, 246; vgl. das analoge Verhalten des β-Phellandrens S. 475).

Bei der Oxydation mit MnO_4K entsteht aus dem zunächst gebildeten **β-Pinenglycol** $C_{10}H_{16}(OH)_2$, F. 76°, die **Nopinsäure** $C_{10}H_{16}O_3$, F. 126°, eine α-Oxysäure, characterisirt durch ihr schwer lösliches Natriumsalz, und ein Keton, das **Nopinon** $C_9H_{14}O$ (S. 501) (A. **356**, 227; **368**, 9):

CH_2 / C / H_2C H_2C CH / CH_2 C / H_2C CH_2 / CH → CH_2OH / COH / H_2C H_2C CH / CH_2 C / H_2C CH_2 / CH → COOH / COH / H_2C H_2C CH / CH_2 C / H_2C CH_2 / CH → CO / H_2C H_2C CH / CH_2 C / H_2C CH_2 / CH

β-Pinen — β-Pinenglycol — Nopinsäure — Nopinon

2. Alkohole. A. Einwertige Alkohole: **Pinocarveol** $C_{10}H_{15}OH$, Kp. 215—218°, ist wahrscheinlich im Oel von *Eucalyptus Globulus* enthalten (A. **346**, 277). Künstlich entsteht es durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Pinylamin (S. 500) (A. **346**, 221). Es liefert bei der Oxydation mit Chromsäure Pinocarvon (S. 501), beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat oder verdünnter Schwefelsäure p-Cymol.

Myrtenol CH=C(CH_2OH).CH / $(CH_3)_2C$ / CH_2——CH–CH_2, Kp. 223°, D_{20} 0,9763, $[\alpha]_D + 45°45'$, bildet in Form seines Acetats den characteristischen Bestandteil des Myrtenöls. Das durch Einwirkung von PCl_5 entstehende Myrtenylchlorid $C_{10}H_{15}Cl$ liefert bei der Reduction mit Na und Alkohol d-α-Pinen. Bei der Oxydation mit Chromsäure erhält man den zugehörigen Aldehyd, das Myrtenal $C_{10}H_{14}O$, Kp.$_{10}$ 87—90°. Durch MnO_4K kann das Myrtenol zur d-Pinsäure abgebaut werden (B. **40**, 1363).

Methylnopinol, *Pinenhydrat* $C_9H_{14}\langle{}^{OH}_{CH_3}$, F. 59°, Kp. 205°, riecht campherartig, entsteht aus Nopinon und CH_3MgJ. Durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure geht es in optisch actives α-Terpineol (A. **360**, 88) und Terpinhydrat, mit Eisessig-Halogenwasserstoff in Dipentendihalogenide über. Mit PCl_5 liefert es ein Chlorid, Kp.$_{13}$ 97—105°, das als das eigentliche Chlorhydrat des Pinens anzusehen ist (A. **356**, 239). **Aethyl- und Propylnopinol** s. A. **360**, 91.

Pinocampheol $C_{10}H_{17}OH$, Kp. 218°, entsteht durch Reduction des Pinocamphons (S. 501). Sein Methylxanthogenat, F. 61°, liefert beim Erhitzen α-Pinen (C. 1908 I, 1179).

B. Mehrwertige Alkohole. Dieselben enthalten nicht mehr das Kohlenstoffskelett des Pinens.

Pinolhydrat, *Sobrerol* $C_{10}H_{16}(OH)_2$ ist in drei Modificationen bekannt. **d-Pinolhydrat,** F. 150°, $[\alpha]_D = +150°$, und **l-Pinolhydrat,** F. 150°, $[\alpha]_D = -150°$, entstehen aus rechts- und linksdrehendem Terpentinöl durch Oxydation an

der Luft im Sonnenlicht. [d+l]-Pinolhydrat wird aus Pinol durch Behandlung mit Bromwasserstoffsäure und Alkali, sowie durch Vermischen aequimolecularer Mengen d- und l-Pinolhydrat erhalten. Das Pinolhydrat ist eine ungesättigte Verbindung, die mit Brom ein Dibromid, F. 131°, mit Kaliumpermanganat einen viersäurigen Alkohol den sog. **Sobrerythrit** $C_{10}H_{16}(OH)_4$, F. 156°, liefert (B. **29**, 1195, R. 587). Ein isomerer Sobrerythrit, F. 194°, wird aus den Einwirkungsproducten von ClOH auf Pinen (S. 495) gewonnen (B. **32**, 2069).

Pinol, [d+l]-*Sobreron* $C_{10}H_{16}O$, Kp. 183°, D_{20} 0,953, $n_D = 1,46949$, optisch inactiv, entsteht aus den drei Pinolhydraten mit verdünnter Schwefelsäure, ferner aus dem Dibromid des Terpineols (S. 481) durch Abspaltung von 2HBr. Es ist so indifferent wie das Cineol (S. 479) gegen Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Säurechloride. Dies und seine Bildung aus α-Terpineoldibromid entspricht folgender Formel:

$$CH_3.CBr\langle{}^{CHBr-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle CH.C(OH)(CH_3)_2 \longrightarrow CH_3C\langle{}^{CH-CH_2}_{CH-CH_2}\rangle CH.\overset{\overbrace{\qquad\qquad O}}{C}(CH_3)_2$$

Terpineoldibromid — Pinol.

Das Pinolhydrat ist das diesem Oxyd entsprechende Hydrat: ein Oxyterpineol, das aus dem Pinen durch Sprengung des Piceanringes (S. 496) entsteht.

Pinoldibromid $C_{10}H_{16}Br_2O$, F. 94°, $Kp._{11}$ 143°, geht mit Natrium oder alkoholischem Kali in Pinol über. Mit Bromwasserstoff liefert es **Pinoltribromid** $C_{10}H_{17}Br_3O$, letzteres giebt bei der HBr-Abspaltung ein isomeres **Isopinoldibromid**, das leicht mit Kali i-Carvon und bei der Reduction ein neues Keton **Pinolon** $C_{10}H_{16}O$ bildet (A. **306**, 267). Durch Ameisensäure wird Pinoldibromid zu Cymol reducirt (A. **268**, 225). **Pinolnitrosochlorid** $C_{10}H_{16}O.NOCl$ (A. **306**, 278), giebt mit Basen Nitrolamine.

Pinolglycol $C_{10}H_{16}O(OH)_2$, F. 125°, wird aus Pinoldibromid mit Silberoxyd oder Bleioxydhydrat, sowie aus seinem Diacetat, F. 97°, erhalten (A. **268**, 223). Es entsteht ferner aus **Pinoloxyd** $C_{10}H_{16}O_2$, Kp. 207°, mit verd. Säuren. Letzteres wird aus den Pinendichlorhydrinen (S. 495) mit Alkalien gewonnen und ist als Dianhydrid des Sobrerythrits (s. o.) zu betrachten. Ein stereoisomeres Pinolglycol bildet sich durch Oxydation von Pinol mit MnO_4K (B. **28**, 2710; C. 1898 II, 543). **Pinolchlorhydrine** $C_{10}H_{16}OCl(OH)$, F. 131°, werden ebenfalls aus den Pinendichlorhydrinen und zwar aus l-Pinen in rechtsdrehender, aus d-Pinen in linksdrehender Form erhalten (B. **32**, 2070).

3. Basen. **Pinylamin** $C_{10}H_{15}NH_2$, Kp. 207°, D 0,943, entsteht durch Reduction von Nitrosopinen (S. 498) (A. **268**, 197). Durch Einwirkung von salpetriger Säure geht es in Pinocarveol (S. 499) über. **Amidoterebenten** s. S. 499.

Dihydropinylamin, *Pinocamphylamin* $C_{10}H_{17}NH_2$, Kp. 199°, durch Reduction von Nitrosopinen mit Na und Amylalkohol (C. 1907 I, 252).

4. Ketone. **Carvopinon** $\begin{array}{l} CO-C(CH_3)=C \\ |\quad (CH_3)_2C \qquad | \\ CH_2-CH-CH_2 \end{array}$ (?), $Kp._{12}$ 95° (A. **346**, 231), entsteht durch Erwärmen des Nitrosopinens, das als Carvopinonoxim angesehen werden kann, mit wässeriger Oxalsäure. Mit Hydroxylamin wird Nitrosopinen zurückgebildet. Durch Säuren wird es leicht zu Carvon isomerisirt. Es ist isomer mit dem

Pinocarvon $C_{10}H_{16}O$, Kp.$_{12}$ 95°, dem Oxydationsproduct des Pinocarveols (s. o.). Durch MnO_4K wird es zu Pinsäure abgebaut (A. **346**, 222).

```
                 CO—CH(CH3)—CH
                         /  |
Pinocamphon  |   (CH3)2C    |   , Kp.12 87°, D 0,959, entsteht neben
                    |
                 CH2———CH—CH2
```

Pinylamin bei der Reduction von Nitrosopinen mit Zink und Eisessig. l-Pinocamphon ist im Ysopöl von *Hyssopus officinalis* aufgefunden (C. 1909 II, 2158). Bei der Oxydation mit MnO_4K liefert es Pinonsäure und eine mit der Camphersäure isomere Dicarbonsäure $C_{10}H_{16}O_4$, F. 186° (A. **346**, 235).

Nopinon (Constitution s. S. 499), Kp. 209°, D_{20} 0,981, ein Oxydationsproduct des β-Pinens (S. 499). Beim Erwärmen mit verdünnter SO_4H_2 wird es zu Δ^2-Isopropylcyclohexenon (S. 443) isomerisirt (A. **356**, 227). Die durch Condensation mit Bromessigester und Zink erhaltene Nopinolessigsäure $C_9H_{14}(OH)CH_2COOH$, F. 84° (A. **363**, 7), bildet das Ausgangsmaterial für die Partialsynthese des α- und β-Pinens (S. 498), sowie des Fenchens (S. 504).

IV. Camphangruppe.

1. Kohlenwasserstoffe.

```
            CH2—CH—C<CH3
                      CH3
Camphen  |       CH2    |    (?), F. 48—52°, Kp. 159—161°, D54° 0,842,
            CH2—CH2—C=CH2
```

n_D = 1,45514 (54°), ist der einzige natürlich vorkommende feste Terpenkohlenwasserstoff; es ist in einer d-, einer l- und einer optisch inactiven Modification bekannt, die sich chemisch gleich verhalten. Camphen ist meist durch Umwandlung in Isoborneol (S. 506) im Citronellöl von *Andropogon nardus*, im Ingweröl, im Kessoöl, im sibirischen Fichtennadelöl, im Campheröl u. a. nachgewiesen worden (B. **27**, R. 163). Es entsteht aus Borneol mit Kaliumbisulfat bei 200°, aus Isoborneol mit Chlorzink oder verdünnter Schwefelsäure, aus Pinenhydrochlorid mit Natriumacetat und Eisessig bei 200° oder beim Erwärmen mit Anilin, Pyridin, Alkaliphenolaten u. a. Besonders leicht geht das sog. Camphenhydrat (S. 506) und das synthetisch erhaltene Methylcamphenilol (S. 506) unter Abspaltung von Wasser in Camphen über.

Das Camphen enthält nur eine Doppelbindung. Aus Camphen und Brom in Aether wird **Camphendibromid** $C_{10}H_{16}Br_2$, F. 91°, Kp.$_{15}$ 154° (B. **33**, 3426), daneben flüssiges **Bromcamphen** $C_{10}H_{15}Br$ erhalten (B. **29**, 544, 697, 900).

Durch Einleiten von HCl in eine alkoholische Camphenlösung entsteht **Camphenhydrochlorid** $C_{10}H_{17}Cl$, F. ca. 155°, identisch mit dem Isobornylchlorid aus Isoborneol (S. 506) und wahrscheinlich stereoisomer mit Pinenchlorhydrat, da beide Chloride durch Reduction mit Na und Alkohol, oder durch Zerlegen ihrer Mg-Verbindungen mit Wasser in das gleiche Camphan übergehen (vgl. S. 504). Vom Pinenchlorhydrat unterscheidet sich das Camphenchlorhydrat hauptsächlich durch die grössere Leichtigkeit, mit der es durch HCl-entziehende Mittel in Camphen übergeht. Durch Behandlung mit Eisessig und 50pctiger Schwefelsäure entsteht aus Camphen: Isoborneolacetat. Durch Einwirkung von rauch. Salpetersäure auf eine Chloroformlösung von

Camphen entsteht ein Additionsproduct $C_{10}H_{16}(NO_3H)$, Kp.$_{10}$ 110°, welches mit alkoholischer Kalilauge Camphen regenerirt (C. 1900 II, 261).

Camphenilnitrit, *Nitrocamphen* $C_8H_{14}{>}C{:}CHNO_2$, F. 66°, Kp.$_{12}$ 147°, findet sich unter den mit Wasserdampf flüchtigen Oxydationsproducten von Camphen mit verdünnter Salpetersäure; es entsteht ferner durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Camphen (B. **32**, 1498), jedenfalls durch Abspaltung von untersalpetriger Säure aus dem zunächst gebildeten, sehr zersetzlichen Pseudonitrosit. Dasselbe giebt bei der Reduction Camphenilanaldehyd (s. u.), durch Oxydation mit MnO_4K oder Einwirkung von alkoh. Kali: Camphenilon (s. u.), durch Einwirkung von conc. SO_4H_2 die gegen MnO_4K völlig gesättigte **Tricyclencarbonsäure** $C_{10}H_{14}O_2$, F. 148° (B. **41**, 2747; Ch.-Ztg. **34**, 65).

Bei der Oxydation des Camphens mit MnO_4K (A. **340**, 17) entsteht zunächst das **Camphenglycol** $C_{10}H_{16}(OH)_2$, F. 200°, das sich durch Einwirkung verdünnter SO_4H_2 unter Wasserabspaltung in den **Camphenilanaldehyd** $C_{10}H_{16}O$, F. 70°, Kp.$_{14}$ 96°, umwandelt (B. **42**, 962). Durch Oxydation giebt dieser Aldehyd 2 wahrscheinlich stereoisomere **Camphenilansäuren** $C_9H_{16}O_2$, F 65° und 118°, welche durch Vermittlung der entsprechenden α-Bromsäure in **Oxycamphenilansäure,** *Camphenilolsäure* $C_{10}H_{16}O_3$, F. 171°, übergeführt werden können. Letztere Säure wird auch direct durch Oxydation des Camphenglycols mit MnO_4K erhalten; sie giebt durch weitere Oxydation unter Abspaltung von CO_2 ein Keton, das **Camphenilon** $C_9H_{14}O$, F. 43°, Kp.$_{12}$ 81°, ein niederes Homologes des Fenchons (S. 524), welches diesem im Geruch und Verhalten ähnlich ist. Durch Einwirkung von Natriumamid wird das Camphenilon zum Amid der 2-Isopropylcyclopentancarbonsäure aufgespalten (B. **39**, 2580), das einerseits zum 2-Isopropylcyclopentanon abgebaut wurde (C. 1908 I, 1271), andererseits aus der β-Isopropyladipinsäure synthetisch erhalten worden ist (C. 1909 I, 443).

Das bei der Behandlung von Camphen mit Ozon entstehende Ozonid liefert beim Zersetzen mit Wasser oder Eisessig neben Camphenilon unter Sprengung des Camphenringes das Lacton der δ-**Oxycamphenilonsäure** (B. **43**, 1432), das auch synthetisch durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf das Anhydrid der Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure (S. 19) erhalten wurde (vgl. die analoge Spaltung cyclischer Ketone mittelst Sulfomonopersäure S. 438) (B. **42**, 898). Diese mannigfachen Umwandlungen werden leicht verständlich unter Zugrundelegung der zuerst von G. Wagner aufgestellten Camphenformel:

```
     CH                  CH                          CH                      CH
    / | \               / | \                       / | \                   / | \
H2C   |  C<CH3      H2C   |  C<CH3             H2C    |  C<CH3          H2C   |  C<CH3
 |  CH2    CH3  ->   |  CH2    CH3          ->  |   CH2    CH3     ->   |  CH2    CH3
H2C   |  C=CH2      H2C   |  C(OH)CH2OH    H2C    |  C(OH)CO2H     H2C    |  CO
    \ | /               \ | /                       \ | /                   \ | /
     CH                  CH                          CH                      CH
  Camphen          Camphenglycol          α-Oxycamphenilansäure      Camphenilon
     ↓                   ↓                            ↓                       ↓
     CH                  CH                          CH                      CH
    / | \               / | \                       / | \                   / | \
H2C   |  C<CH3      H2C   |  C<CH3             H2C    |  C<CH3          H2C   |  CH<CH3
 |       | CH3       |  CH2    CH3          ->  |   CH2    CH3           |  CH2     CH3
 |  CH2  O          H2C   |  CH.CHO        H2C    |  CHCO2H        H2C       CO2H
 |    |  |              \ | /                       \ | /                   \
H2C   |  CO              CH                          CH                      CH
    \ | /
     CH
δ-Oxycamphenilon-   Camphenilan-           Camphenilansäure         Isopropylcyclo-
 säurelacton          aldehyd                                        pentancarbonsre.
```

Neben den eben erwähnten Verbindungen tritt bei der Oxydation des künstlichen und des natürlich vorkommenden Camphens mit MnO_4K, nicht aber bei der Oxydation mit Ozon, in reichlicher Menge (ca. 60 pct. aller Oxydationsproducte) eine mit der Camphersäure (S. 518) isomere Dicarbonsäure auf, die **Camphencamphersäure** $C_{10}H_{16}O_4$, F. 136° (inactiv), F. 144° (activ) (A. **375**, 336), deren Entstehung aus obiger Camphenformel ohne Annahme einer weitgehenden Atomverschiebung kaum verständlich erscheint. Dieselbe liefert kein Anhydrid und bei der Destillation ihres Ca-Salzes kein cyclisches Keton. Ihre Constitution, sowie ihr Zusammenhang mit den oben erwähnten Oxydationsproducten des Camphens ist noch nicht klargestellt (A. **375**, 336). Es erscheint nicht ausgeschlossen, dass sie ihre Entstehung einem mit dem obigen Camphen isomeren Kohlenwasserstoff verdankt, wonach also in dem Camphen ein Gemisch zweier isomerer Terpene vorläge (vgl. auch Tricyclen S. 504). Hiermit ist jedoch die fast quantitative Ueberführbarkeit des Camphens in Isoborneol schwer zu vereinigen. Vgl. auch A. **382**, 265; **383**, 1.

Auf einer primären Umlagerung beruht jedenfalls die Entstehung der dreibasischen **Carboxylapocamphersäure**, *Camphosäure* $C_7H_{11}(COOH)_3$, F. 196°, bei der Oxydation des Camphens mit verdünnter Salpetersäure. Mit Chromylchlorid in CS_2-Lösung liefert das Camphen eine additionelle Verbindung $C_{10}H_{16},2CrO_2Cl_2$, welche durch Wasser unter Bildung des Camphenilanaldehyds (S. 502) zersetzt wird. Auch im Tierkörper wird Camphen zu Camphenilanaldehyd oxydirt (C. 1903 I, 594). Durch Oxydation mit Chromsäure wird aus Camphen Campher gebildet.

Unter Zugrundelegung der obigen Camphenformel tritt demnach bei der Darstellung des Camphens aus Pinen- oder Camphenchlorhydrat, bez. aus Borneol und Isoborneol eine eigenartige Atomverschiebung auf, welche bei der Anlagerung von Halogenwasserstoff und anderen Säuren wieder rückläufig gemacht wird. Diese Umlagerung, die, wie aus folgendem Schema ersichtlich ist:

```
 3    4    5           3    4    5             3    4    8 /CH3
CH2--CH--CH2          CH2--CH--CH2            CH2--CH--C<
 |   8|    |           |   8|    |             |    |     \CH3
 |CH3CCH3  |    <--    |CH3.C.CH3|     oder    |   5CH2   :
 |    |    |    -->    |    |    |             |    |     :
CH2--C----CHCl        CH2---|----CH           CH2--CH--C=CH2
 2   1|    6           2   1C     6            2    6   1  7     .
     7CH3                   ||
                           7CH2
```

unter wechselseitigem Uebergang des fünfgliedrigen Ringes in den sechsgliedrigen verläuft, ist nahe verwandt mit der Atomverschiebung, die sich bei der Umwandlung des Pinakolinalkohols bez. dessen Chlorid in Tetramethylaethylen vollzieht (vgl. Bd. I).

Unter besonderen Bedingungen gelingt es, die bei der Wasserabspaltung aus Borneol bez. der Halogenwasserstoffentziehung aus den Bornylhaloïden auftretende Atomverschiebung zu vermeiden, und so zu dem, diesen Verbindungen zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff, dem

```
            CH2--CH--CH
             |   |    ||
**Bornylen** |CH3CCH3 ||  , F. 113°, Kp. 146°, [α]D —21,69°, zu gelangen.
             |   |    ||
            CH2--C ---CH
                 |
                 CH3
```

Dasselbe ist ausgezeichnet durch seine grosse Flüchtigkeit. Es entsteht aus Bornyljodid mit conc. alkoh. Kali (C. 1910 I, 2089) oder durch

trockene Destillation des Bornylxanthogensäuremethylesters (C. 1905 I. 94) neben Camphen, das durch Umwandlung in Isobornylacetat (S. 506) abgetrennt wird. Rein gewinnt man es aus der Bornylencarbonsäure (S. 514) durch CO_2-Abspaltung. Bornylen wird durch MnO_4K zu Camphersäure (S. 518) oxydirt.

Camphan, 1,7,7-*Trimethylnorcamphan, Dihydrobornylen*

$$\begin{array}{l} CH_2-CH-CH_2 \\ |\ CH_3CCH_3\ | \\ CH_2-C-CH_2 \\ \quad\ \ CH_3 \end{array}$$

F. 153°, Kp. 159°, sublimirt leicht. Es entsteht durch Reduction von Camphen- und Pinen-hydrochlorid bez. -hydrojodid mit Na und Alkohol oder durch Zerlegen ihrer Mg-Verbindungen mit Wasser, neben geringen Mengen **Hydrodicamphen** $(C_{10}H_{17})_2$, F. 85°. Es ist, seiner symmetrischen Structur entsprechend, gleichgiltig ob man von activem oder inactivem Material ausgeht, stets inactiv (B. **39**, 1127). Beim Erhitzen mit verd. NO_3H giebt es Nitrocamphan, F. 125—129°.

Isocamphan, 5,5,6-*Trimethylnorcamphan, Dihydrocamphen* $C_{10}H_{18}$, F. 63°, entsteht durch Reduction von Camphen mit molecularem Wasserstoff bei Gegenwart von Pt-schwarz (A. **382**, 265), sowie durch Erhitzen von Isoborneol mit Zinkstaub auf 220° (B. **33**, 774), in letzterem Fall jedenfalls unter intermediärer Bildung von Camphen.

Tricyclen $C_{10}H_{16}$, F. 68°, Kp. 153°, ist vollkommen gesättigt. Es ist in sehr geringer Menge (ca. 0,4 pct.) im Rohcamphen enthalten, und bleibt bei der Oxydation desselben mit MnO_4K unangegriffen zurück (A. **340**, 17). Es ist wahrscheinlich identisch mit dem aus dem Pinendibromid (S. 498) durch Reduction mit Zinkstaub und Alkohol gewonnenen tricyclischen Kohlenwasserstoff.

Fenchen $C_{10}H_{16}$, ist bisher in der Natur nicht mit Sicherheit nachgewiesen worden. Es entsteht aus den Fenchylchloriden (S. 507) durch Erwärmen mit Anilin, Chinolin oder alkohol. Kali, aus Isofenchylalkohol durch Erhitzen mit Chlorzink und durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Fenchylamin. Je nach der Natur des verwendeten Ausgangsmaterials erhält man rechtsdrehende, linksdrehende oder auch inactive Fenchene, deren Kochpunkte zwischen 154—158° schwanken, D ca. 0,869, $n_D = 1,4724$. Synthetisch ist ein je nach den Versuchsbedingungen links- oder rechtsdrehendes Fenchen aus dem Nopinolessigester (S. 501) durch Wasserabspaltung und Destillation der erhaltenen ungesättigten Säure gewonnen worden (A. **363**, 1). Das Fenchen vereinigt sich mit Brom zu einem krystallinischen Dibromid, F. 62° (inactiv); F. 88° (activ). Mit Halogenwasserstoff bildet es flüssige Monohalogenhydrate, die mit den Fenchylhaloïden identisch zu sein scheinen. Bei der Oxydation mit Permanganat verhält sich das Fenchen dem Camphen sehr ähnlich. Es entsteht zunächst eine α-Oxysäure, die Oxyfenchensäure $C_{10}H_{16}O_3$, und zwar liefern D-l- und L-d-[1])Fenchen die beiden optischen Antipoden dieser Säure, F. 153° $[\alpha]_D = \pm 63°$, während das leichter angreifbare D-d-Fenchen eine schwach rechtsdrehende Oxyfenchensäure, F. 138°, giebt. Durch Oxydation dieser Säuren erhält man Ketone $C_9H_{14}O$, Fenchocamphorone, F. 110° bez. 63°, niedere Homologe

---

[1]) Die grossen Buchstaben D- und L- bezeichnen die Drehung des zur Darstellung verwandten d- oder l-Fenchons.

des Camphers, die diesem sehr ähnlich sind und durch weitere Oxydation Apocamphersäure (S. 522) geben, die man leicht auch aus Fenchen mit Salpetersäure erhält (A. **302**, 371; **315**, 273; C. 1898 I, 575; 1899 II, 1052). Dieser Abbau des Fenchens wird durch folgende Formelreihe dargestellt:

$$C_7H_{12}\langle{}^{C:CH_2}_{CH_2} \rightarrow C_7H_{12}\langle{}^{C(OH)COOH}_{CH_2} \rightarrow C_7H_{12}\langle{}^{CO}_{CH_2} \rightarrow C_7H_{12}\langle{}^{COOH}_{COOH}$$

D-l-Fenchen — Oxyfenchensäure — Fenchocamphoron — Apocamphersre.

Da die Formel des Fenchons (S. 524) als sichergestellt gelten kann, so hat man bei der Umwandlung desselben in Fenchen eine ähnliche Atomverschiebung anzunehmen, wie sie bei dem Uebergang des Camphers in Camphen stattfindet (S. 503).

Tetrahydrofenchen $C_{10}H_{20}$, Kp. 160—165°, D_{22} 0,7945, $n_D = 1,4370$, entsteht aus Fenchon und Fenchylalkohol durch Erhitzen mit Jodwasserstoff.

Dihydrofencholen C_9H_{18}, siehe Fencholensäure S. 524.

Im Anschluss an das Camphen und Fenchen möge ein Kohlenwasserstoff erwähnt werden, der seiner Zusammensetzung C_9H_{14} gemäss als ein niederes Homologes der Terpene betrachtet werden kann. Es ist das im Vorlauf des ostindischen Sandelholzöles, im sibirischen Fichtennadelöl und anderen Nadelölen (B. **40**, 4918) aufgefundene

Santen $C_9H_{14} = $

```
CH2—CH—C.CH3
|    |    ||
|   CH2   ||
|    |    ||
CH2—CH—C.CH3
```

, Kp. 140°, D_{20} 0,863, $n_D = 1,46658$, optisch inactiv. Das Nitrosochlorid krystallisirt in blauen Nadeln vom F. 109°, die nach kurzer Zeit farblos werden. Nitrosit, F. 125°. Monochlorhydrat, F. 80°. Tribromid $C_9H_{13}Br_3$, F. 63°. Bei der Oxydation mit MnO_4K entsteht unter Zwischenbildung des Santenglycols $C_9H_{14}(OH)_2$, F. 197°, ein Diketon $C_5H_8(COCH_3)_2$, $Kp._9$ 124—127°, das bei der Behandlung mit alkalischer Bromlösung in trans-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure (S. 19) übergeht (B. **41**, 385).

Ein mit dem Santen wahrscheinlich identischer Kohlenwasserstoff C_9H_{14} entsteht durch Kochen der ebenfalls im Sandelholzöl in Form von Estern vorkommenden, tricyclischen **Teresantalsäure** $C_{10}H_{14}O_2$, F. 157°, mit verdünnter SO_4H_2. Durch Erwärmen mit Ameisensäure geht die Teresantalsäure in einen Alkohol, das sog. π-Norborneol, *Santenol*, F. 98°, $Kp._9$ 88°, über, der auch aus dem Santen durch Hydratation mit Ameisensäure oder Eisessig und Schwefelsäure erhalten wird, und dessen Chlorid, F. 60°, $Kp._{10}$ 73°, durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge wieder Santen liefert (B. **40**, 4465; **41**, 125).

2. **Alkohole: Borneocampher, Borneol,** *Camphol*

```
CH2—CH—CH2
 |    |    |
 |CH3C.CH3 |
 |    |    |
CH2—C — CHOH
     |
    CH3
```

, F. 203°, Kp. 212°, kommt in drei Modificationen in der Natur vor. d-Borneol findet sich in *Dryobalanops Camphora*, einem auf Borneo und Sumatra wachsenden Baume, ferner im Rosmarin-, Spicköl u. a. l-Borneol und inactives Borneol sind im Baldrianöl (*Baldriancampher*) und im ätherischen Oel von *Blumea balsamifera* (*Ngaï-Campher*) enthalten. In Form von Fettsäureestern, besonders von Essigester, findet sich Borneol in vielen Coniferennadelölen.

Das Borneol ist dem Japancampher sehr ähnlich, riecht aber zugleich pfefferähnlich, es sublimirt ebenfalls leicht.

Künstlich entsteht es neben Isoborneol (s. u.) durch Reduction von Campher mit Natrium und Alkohol (A. **230**, 225), sowie durch Einwirkung von Sauerstoff auf die Magnesiumverbindung des Pinenchlorhydrats, das demnach als Bornylchlorid anzusehen ist (B. **39**, 1127). In Form seiner Ester erhält man das Borneol durch Erhitzen von Pinen mit organischen Säuren wie Oxalsäure, Benzoësäure, Salicylsäure, Chlor- und Nitrobenzoësäure u. a. (C. 1906 II, 1589; 1909 I, 1025). Bei der Oxydation geht es ohne Aenderung seiner Drehungsrichtung in Campher über. Beim Erwärmen mit Kaliumbisulfat oder Chlorzink spaltet es sich, wenn auch schwierig, in Wasser und Camphen.

Methylaether, Kp. 194°, Aethylaether, Kp. 204° (B. **24**, 3713), Acetylester, F. 29°, rhombisch hemiëdrisch, $Kp._{10}$ 98°, $n_D = 1,46635$, $[\alpha]_D = +38° 20'$, findet sich auch im Oel aus *Abies sibirica* (C. 1903 I, 515).

Die Bornylhaloïde sind identisch mit den sog. Pinenhydrohaloïden (s. o. u. S. 495); Bornyljodid giebt bei der Behandlung mit alkohol. Kali *Bornylen* (S. 503). Bornylisovalerianat, Kp. 255—260°, kommt im Baldrianöl vor; es findet unter dem Namen *Bornyval* pharmaceutische Verwendung. Bornylsalicylat, *Salit* dient als Antineuralgicum. d- und l-Bornylxanthogensäuremethylester $C_{10}H_{16}OCS.SCH_3$, liefern bei der Destillation unter gew. Druck d- und l-Bornylen (C. 1905 I, 94).

Isoborneol $C_{10}H_{17}OH$, F. 212°, ist sehr wahrscheinlich der dem Borneol entsprechende stereoisomere Alkohol. Er ist noch flüchtiger wie das Borneol und entsteht neben diesem bei der Reduction des Camphers, in den er durch Oxydation mit MnO_4K, Ozon u. a. unter Umkehrung seiner Drehungsrichtung übergeht (B. **39**, 1131). Durch Einwirkung von Natrium in Xylol- oder Benzinlösung wird Isoborneol in Borneol umgelagert (C. 1909 II, 25). Isobornylacetat, $Kp._{13}$ 107°, entsteht durch Erwärmen von Camphen mit Eisessig und 50pctiger Schwefelsäure auf 50—60° (D. R.-P. 67255) (B. **27**, R. 102), oder durch Umsetzung von Pinenchlorhydrat mit Zinkacetat und Eisessig, wobei das gebildete Chlorzink katalytisch wirkt (C. 1907 II, 434). Beide Reactionen besitzen technische Bedeutung zur künstlichen Herstellung von Campher aus Pinen (S. 508). Neben Borneol entsteht das Isoborneol durch Einwirkung von Sauerstoff auf Camphenchlorhydratmagnesium (B. **39**, 1135). Mit wasserentziehenden Mitteln geht es weit leichter wie das Borneol in Camphen über.

Camphenhydrat $C_{10}H_{17}OH$, F. 150°, Kp. 205°, entsteht beim Digeriren von Camphenchlorhydrat mit Kalkmilch. Es riecht gleichzeitig schimmel- und mentholartig und geht mit grosser Leichtigkeit beim Schütteln mit verd. Mineralsäuren, zuweilen bereits bei der Destillation, in Camphen über (B. **41**, 1092; A. **383**, 1).

Methylcamphenilol $C_{10}H_{17}OH$, F. 118°, Kp. 205°, wurde durch Einwirkung von CH_3MgJ auf Camphenilon (S. 502) erhalten. Beim Erhitzen mit Eisessig und SO_4H_2 geht es unter Wasserabspaltung leicht in Camphen über (A. **340**, 58).

Campholalkohol $C_{10}H_{19}OH$, F. 60°, Kp. 213°, entsteht durch Reduction von Campholsäureester mit Na und Alkohol (C. 1904 II, 303); er ist verschieden von dem durch Einwirkung von Silbernitrit auf Campholaminchlorhydrat (S. 507) entstehenden, gleichnamigen, tertiären Alkohol, Kp. 203° (B. **27**, R. 126); es muss demnach in diesem Fall eine Aenderung des Ringsystems stattgefunden haben (vgl. A. **379**, 202).

Camphelalkohol $C_9H_{17}OH$, F. 25°, Kp. 179°, entsteht aus Camphelaminchlorhydrat (S. 516) mit Silbernitrit. Er ist ein tertiärer Alkohol, der leicht in Wasser und den Kohlenwasserstoff C_9H_{16} zerfällt (B. **27**, R. 126).

Camphenilol $C_9H_{15}OH$, F. 84°, durch Reduction des Camphenilons mit Na und Alkohol (A. **366**, 72).

Fenchylalkohol $C_{10}H_{17}.OH$, F. 45°, Kp. 201°, D 0,933, entsteht in zwei Modificationen: durch Reduction von d- und l-Fenchon (S. 524). Er riecht durchdringend und äusserst unangenehm. L-d-Fenchylalkohol $[\alpha]_D = +10^0 36'$, entsteht aus l-Fenchon, und D-l-Fenchylalkohol $[\alpha]_D = -10^0 35'$ aus d-Fenchon (A. **284**, 331). i-Fenchylalkohol wurde im Yellow Pine Oil von *Pinus palustris* aufgefunden. Er bildet sich ferner neben anderen Alkoholen bei der Hydratisirung von β-Pinen (C. 1909 II, 25). Bei der Oxydation liefert er Fenchon neben Oxydihydrofencholensäure (S. 524) (B. **42**, 2698), bei der Abspaltung von Wasser Fenchen.

Fenchylchloride $C_{10}H_{17}Cl$, $Kp._{14}$ 84—86°, entstehen aus Fenchylalkohol mit PCl_5 oder Salzsäure sowie aus Fenchen (S. 504) mit Chlorwasserstoff. Die Fenchylchloride verschiedener Herkunft zeigen verschiedenes optisches Drehungsvermögen und sind wahrscheinlich zumeist noch Gemische isomerer (secundärer und tertiärer?) Chloride. l-**Fenchylbromid** $C_{10}H_{17}Br$, $Kp._{14}$ 90° bis 100° (J. pr. Ch. [2] **62**, 1). D-l-**Fenchylacetat**, $Kp._{10}$ 88°.

Isofenchylalkohol, F. 62°, $Kp._{13}$ 98°, sein Acetat entsteht, ähnlich dem Isoborneol (s. o.), aus Fenchen mit Essig-Schwefelsäure. Während der Fenchylalkohol bei der Oxydation Fenchon (S. 524) liefert, giebt der Isofenchylalkohol ein isomeres Keton, das Isofenchon (S. 524).

Isofencholenalkohol $C_{10}H_{17}OH$, Kp. 218°, D_{20} 0,927, $n_D = 1,476$, entsteht aus Fencholenamid (S. 508) mit Alkohol und Natrium (A. **284**, 337). Er wird leicht durch MnO_4K angegriffen. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wandelt er sich in **Fenchenol** $C_{10}H_{18}O$, Kp. 183°, D_{20} 0,925, $n_D = 1,46108$ um, einen von Cineol, abgesehen von dem Kochpunkt, nicht zu unterscheidenden Körper.

Thioborneol $C_{10}H_{17}SH$, F. 63°, $Kp._{12}$ 95°, entsteht durch Einwirkung von Schwefel auf Bornylmagnesiumchlorid, sowie durch Umwandlung der **Hydropinensulfinsäure**, *Camphansulfinsäure* $C_{10}H_{17}SO_2H$, F. 64°, die man aus Bornylmagnesiumchlorid und SO_2 erhält. Durch Chromsäure wird das Thioborneol zu **Bornyldisulfid** $(C_{10}H_{17})_2S_2$, F. 178°, oxydirt, das bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Thioborneol und Thiocampher (S. 511) zerfällt (B. **39**, 3503).

3. **Amine** wurden durch Reduction von Nitrosopinen, von Oximen und Nitrilen, sowie aus Ketonen mit Ammoniumformiat erhalten.

Bornylamin $C_{10}H_{17}.NH_2$; seine Formylverbindung entsteht durch Erhitzen von Campher mit Ammoniumformiat, die Base selbst durch Reduction von Campheroxim mit Alkohol und Natrium. Bei letzterer Reaction erhält man 2 geometrisch isomere optisch active Basen: Bornylamin, F. 173°, $[\alpha]_D = +45,5^0$ und Neobornylamin, F. 180°, $[\alpha]_D = -31,3^0$ (C. 1898 II, 300). Das Bornylamin riecht ähnlich wie Campher und Piperidin. Die Base spaltet sich, mit Essigsäureanhydrid erhitzt, bei 200—210° unter Bildung von Camphen (A. **269**, 347). **Camphylamin** $C_9H_{15}.CH_2.NH_2$, Kp. 194—196°, entsteht durch Reduction von Campholensäurenitril. Benzoylverbindung, F. 77° (B. **20**, 485; **21**, 1128).

Campholamin $C_{10}H_{19}.NH_2$ und **Camphelamin** $C_9H_{17}NH_2$ siehe Campholsäure S. 516.

Camphenamin $C_8H_{14}\left\langle{CNH_2 \atop \ddot{C}H}\right.$, $Kp._{200}$ 161°, D_{20} 0,9399, entsteht aus

Chlorcamphenamin mit Natronlauge, letzteres wird aus Amidoborneol $C_{10}H_{16}(OH)(NH_2)$, dem Reductionsproduct des Amidocamphers (S. 513) gewonnen (B. **33**, 481). Mit salpetriger Säure liefert das Camphenamin einen tertiären ungesättigten Alkohol $C_{10}H_{15}(OH)$, F. 102°, den sog. β-Isocampher, welcher mit dem Campher isomer und diesem in seinen physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich ist (A. **313**, 59).

Camphenylamin $C_9H_{15}.NH_2$, F. 91°, Kp. 185°, durch Reduction von Camphenilonoxim mit Na und Alkohol (A. **366**, 75).

Camphandiamin $C_{10}H_{16}(NH_2)_2$, wachsartige Masse Kp. 246°, entsteht durch Reduction des Campherdioxims (S. 512) oder Amidocampheroxims (C. 1905 II, 178).

In derselben Beziehung, wie Bornylamin und Camphylamin, stehen Fenchylamin und Fencholenamin zueinander.

Fenchylamin $C_{10}H_{17}.NH_2$, Kp. 195°, D_{22} 0,9095, ist in drei Modificationen bekannt, die aus den entsprechenden Fenchonen durch Erhitzen mit Ammoniumformiat oder durch Reduction der Fenchonoxime entstehen. D-l-**Fenchylamin** $[\alpha]_D = -24,89°$, aus d-Fenchon; liefert bei der Einwirkung von salpetriger Säure D-l-Fenchen (S. 504) neben d-Limonen (A. **362**, 177). Das optische Drehungsvermögen einer Reihe von Abkömmlingen ist untersucht: **Formyl-, Acetyl-, Propionyl-, Butyrylfenchylamin,** $[\alpha]_D = -36,56°$, $-46,62°$, $-53,16°$, $-53,11°$ (A. **276**, 317).

Fencholenamin $C_9H_{15}.CH_2.NH_2$, $Kp._{21-24}$ 110—115°, entsteht durch Reduction des Fencholensäurenitrils (A. **263**, 138).

Fenchelylamin $C_9H_{17}NH_2$, Kp. 173°, entsteht aus dem **Fenchelylisocyanat** $C_9H_{17}N{:}CO$, dem Einwirkungsproduct von Kaliumhypobromit auf Fencholsäureamid (S. 524). Sein Chlorhydrat liefert bei der trockenen Destillation das Apofenchen C_9H_{16}, Kp. 143°, D_{21} 0,7945 (A. **369**, 79; C. 1910 II, 975).

4. **Ketone.** In den vorhergehenden Abschnitten sind verschiedene Umwandlungsproducte der beiden einander im Verhalten ähnlichen, in der Constitution verschiedenen Ketone $C_{10}H_{16}O$: Campher und Fenchon abgehandelt worden. Sie gehen durch Reduction in Borneol und Fenchylalkohol über, aus denen sie umgekehrt durch Oxydation erhalten werden können. Der Campher ist in zwei optisch activen und einer optisch inactiven Modification bekannt, das Fenchon in zwei activen Modificationen.

d-**Campher, gewöhnlicher Campher, Japancampher** $C_{10}H_{16}O$, F. 175°, Kp. 204°, $[\alpha]_D = +44,22°$ in Alkohol (A. **250**, 352), D_{18} 0,985, ist im Campherbaum *Cinnamomum camphora* enthalten und wird durch Destillation mit Wasserdampf und Sublimation gewonnen. Technisch wird er auf künstlichem Wege durch Umwandlung des Terpentinöls (Pinens) in Broneol oder Isoborneol (S. 495 u. 506) und Oxydation dieser mit MnO_4K, Ozon, Salpetersäure etc., allerdings meist in inactiver Form, erhalten. Auch durch Oxydation von Camphen mit Chromsäure wird Campher gebildet. Er stellt eine farblose, durchscheinende, zähe Masse dar, krystallisirt aus Alkohol und sublimirt leicht in glänzenden Krystallen. Er ist sehr flüchtig und wird therapeutisch, sowie in der Celluloïdindustrie und bei der Fabrikation von rauchlosem Pulver verwendet. Mit P_2O_5 destillirt bildet Campher p-Cymol (S. 60); beim Kochen mit Jod entsteht Carvacrol $C_{10}H_{14}O$ (S. 187), durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure auf 105—110°: Carvenon (S. 486) neben 1,3,4-Acetylxylol.

Beim Kochen mit Salpetersäure bildet er verschiedene Säuren, namentlich d-Camphersäure und Camphoronsäure. Durch Reduction geht er in Borneol und Isoborneol (S. 506) über.

l-Campher, Matricariaecampher findet sich im Oel von *Matricaria Parthenium*, gleicht dem d-Campher bis auf das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -44{,}22^0$. Er entsteht durch Oxydation von l-Borneol und d-Isoborneol und giebt bei der Oxydation l-Camphersäure.

[d+l]-**Campher**, F. 178,6°, entsteht durch Vermischen von d- und l-Campher, durch Oxydation von i-Borneol, i-Isoborneol und i-Camphen mit Chromsäure (B. **12**, 1756); wird auch durch Racemisirung von gewöhnlichem Campher mittelst Aluminiumchlorid gewonnen (C. 1899 I, 1243).

Constitution des Camphers. Die von Kekulé 1873 aufgestellte Campherformel (1) gab befriedigende Rechenschaft von dem Uebergang des Camphers in p-Cymol und in Carvacrol. Dagegen liess sich mit ihr die sehr leicht eintretende Anhydridbildung der Camphersäure, die zu einem siebengliedrigen Ring geführt hätte, nicht mit unseren Erfahrungen über die Anhydridbildung aliphatischer Dicarbonsäuren in Einklang bringen. Auch der Mangel an Additionsfähigkeit blieb unverständlich. Besser entsprachen diesen Verhältnissen die von Kanonnikoff und Bredt für den Campher aufgestellten Formeln, in denen die p-Kohlenstoffatome des Sechserrings im Campher untereinander in unmittelbarer Bindung standen. Die Anhydridbildung der Camphersäure, die damit zu der Aethylenbernsteinsäure in Parallele trat, liess sich mit dieser Formel verstehen. 1893 wies Baeyer darauf hin, dass das Camphersäureanhydrid, da es höher als das Hydrat schmilzt, wahrscheinlich einen n-Glutarsäureanhydridring enthält (A. **276**, 265).

Die Camphersäure ist nicht das einzige Oxydationsproduct des Camphers; sie geht bei weiterer Oxydation in Camphansäure und in Camphoronsäure über. In der Camphoronsäure (S. 523) erkannte J. Bredt ααβ-Trimethyltricarballylsäure, da sie beim Erhitzen in Trimethylbernsteinsäureanhydrid, Isobuttersäure, Kohlensäure, Wasser und Kohle zerfällt, während andererseits beim Schmelzen der aus ihr gewonnenen Camphoransäure, des Lactons der Oxycamphoronsäure, mit Kali glatt Trimethylbernsteinsäure und Oxalsäure entsteht. Er schliesst daraus, dass die Kohlenstoffgruppirung der Camphoronsäure, also auch der Trimethylbernsteinsäure in der Camphansäure, Camphersäure und dem Campher vorhanden sein müsse. Die von ihm 1893 aufgestellte Formel (B. **26**, 3047) kann man sich aus der Kekulé'schen Campherformel so entstanden denken, dass man die Isopropylgruppe um 180° dreht, bis sie innerhalb des Sechserringes liegt und dann ihr mittleres Kohlenstoffatom die beiden Parakohlenstoffatome des Sechserrings verknüpfen lässt unter Wanderung eines H-Atoms und Lösung der doppelten Bindung:

```
CH3.CHCH3        CH3CHCH3         CH3CHCH3
   CH               C                C                  CH
  /  \            /   \            /   \              /  |  \
H2C   CH2      H2C     CO       H2C  |  CH2       H2C    |    CH2
 |     |        |       |        |   |   |          |CH3.C.CH3
HC    CO       H2C     CH2      H2C  |  CO        H2C    |    CO
  \  /            \   /            \ | /              \  |  /
   C                C                C                   C
   CH3              CH3              CH3                 CH3
(Kekulé 1873) (Kanonnikoff 1883) (Bredt 1884)       (Bredt 1893).
```

Die Stellung der CO-Gruppe wird bewiesen durch den Uebergang des Camphers in Carvacrol (S. 508).

Die Oxydation des Camphers (1) zu Camphersäure (2), Camphansäure (3) und Camphoronsäure (4), sowie die Spaltung der letzteren in Trimethylbernsteinsäure (5), die auch unter den Oxydationsproducten des Camphers (B. **26**, 2337) aufgefunden wurde, stellt das nachfolgende Schema dar:

```
CH2—CH—CH2          CH2—CH—CO2H        CH2—C—CO2H       CO2H  CO2H            CO2H
|    |    |         |    |             |   | \          |     |               |
|(CH3)2C  |   -->   |(CH3)2C     -->   |(CH3)2C  O -->  |(CH3)2C      -->  (CH3)2C
|    |    |         |    |             |   |   |        |     |               |
CH2—C—CO            CH2—C—CO2H         CH2—C—CO         CH2 - -C—CO2H         CH—CO2H
     |                   |                 |                  |               |
(1) CH3             (2) CH3            (3) CH3          (4)  CH3          (5) CH3
```

Im Einklang mit dieser Auffassung der Constitution steht die Synthese des Camphers, welche auf folgendem Wege durchführbar ist (Komppa A. **370**, 209).

Oxalester und β-Dimethylglutarsäureester werden durch Natriumaethylat zu Diketoapocamphersäureester (1) condensirt; dieser wird durch Methyliren mit Jodmethyl und Natrium in alkoholischer Lösung in Diketocamphersäureester (2) umgewandelt; mittelst der Zwischenproducte: Dioxy-, Dehydro- und Brom-camphersäure lässt sich die Diketocamphersäure zu einem Gemisch von cis- und trans-[d+l]-Camphersäure (3) reduciren, die auf Grund ihres verschiedenen Verhaltens bei der Anhydridbildung getrennt werden. cis-Camphersäureanhydrid wird durch Na-Amalgam zu dem Lacton Campholid (4) reducirt, welches sich mit Cyankali zum Nitril der Homocamphersäure (5) verbindet. Die Homocamphersäure, welche auch aus Cyancampher durch Verseifung und Spaltung entsteht, giebt durch Destillation ihres Kalksalzes Campher (6):

```
COOR CH2——CO2R          (1) CO.CH— —CO2R          (2) CO.CH——CO2R
|  + C(CH3)2     ——>        |  C(CH3)2      ——>       |  C(CH3)2
COOR CH2 —CO2R              CO.CH——CO2R               CO.C(CH3).CO2R

CO.CH——CO2H             (3) CH2.CH——CO2H          (4) CH2.CH ——CH2
|  C(CH3)2       - - ->     |  C(CH3)2      ——>       |  C(CH3)2    >O
CO.C(CH3).CO2H              CH2.C(CH3).CO2H           CH2.C(CH3)—CO
<———————————————————————————————————————————————————————————
CH2.CH.CH2CN            (5) CH2.CH.CH2CO2         (6) CH2.CH——CH2
|  C(CH3)2       ——>        |  C(CH3)2  >Ca ——>          C(CH3)2|
CH2.C(CH3).COOH             CH2.C(CH3).CO2            CH2.C(CH3).CO.
```

Da die rac. Camphersäure mit Hilfe ihres Cinchonidinsalzes in d- und l-Camphersäure zerlegt werden kann, so ist damit auch die Synthese des optisch activen Camphers verwirklicht.

Ueber eine zweite Synthese der i-Camphersäure s. Perkin und Thorpe C. 1906 II, 241.

Ueber Stereomerieverhältnisse des Camphermolecüls vgl. A. **316**, 196 *).

Von dieser Campherformel leiten sich die Formeln für Borneol, für Camphen und zahlreiche andere Verbindungen ab, die mit dem Campher in genetischen Beziehungen stehen. Die Erkenntnis des Zusammenhanges zwischen dem Campher und seinen Umwandlungsproducten wird häufig erschwert durch weitgehende intramoleculare Umlagerungen, welche diese Körper besonders unter dem Einfluss saurer Reagentien erleiden (vgl. β-Campholensäure, β-Campholytsäure u. a. m.).

---

*) J. Bredt, Ueber die räumliche Configuration des Camphers und einiger seiner wichtigsten Derivate. Leipzig 1905.

Umwandlungsproducte des Camphers. Durch Einwirkung von Chlor und Brom auf Campher entstehen Mono- und Disubstitutionsproducte: α- und β, d-**Chlorcampher**, F. 92° und 100°. α- und β-**Dichlorcampher**, F. 93° und 77°, α- und β-**Bromcampher**, F. 76° und 61°; über Einwirkung von Natrium auf Bromcampher: Dicampher $(C_{10}H_{15}O)_2$ und Dicamphendion $(C_{10}H_{14}O)_2$ s. C. 1898 I, 295 u. B. **37**, 1569. Mit Magnesium in Aether liefert der α-Bromcampher Brommagnesiumcampher, der sich als sehr geeignet für Synthesen erwiesen hat (B. **36**, 2608; **37**, 749). α- und β-**Dibromcampher**, F. 61° und 115° (vgl. C. 1897 II, 76); über Abbau von α-Dibromcampher s. C. 1900 I, 198. α-**Jodcampher**, F. 43°, entsteht durch Verseifen des Jodformylcamphers (S. 515), oder durch Einwirkung von Jod auf Natriumcampher (S. 513). α-**Dijodcampher**, F. 109°, entsteht durch Einwirkung von Jod auf eine alkalisch-alkoholische Lösung von Formylcampher (B. **37**, 2156).

Mit PCl_5 giebt Campher verschiedene **Campherdichloride**, *Dichlorcamphane* $C_8H_{14}\begin{cases}CH_2\\ \dot{C}Cl_2\end{cases}$, welche durch Schütteln mit conc. Schwefelsäure unter Aufsprengung der Brückenbindung leicht in Carvenon (S. 486) umgewandelt werden.

Durch Erhitzen von Campher mit alkohol. Schwefelammon wird ein Gemenge von Sulfiden erhalten, das bei der Destillation **Thiocampher** $C_{10}H_{16}S$, rote Krystalle, F. 119°, Kp.$_{15}$ 104°, und Thioborneol (S. 507) liefert (B. **36**, 863).

Durch Erwärmen von Chlorcampher und Bromcampher mit Salpetersäure und beim Chloriren oder Bromiren von Nitrocampher entstehen **Chlor- und Bromnitrocampher**, die durch Reduction mit Kupfer-Zink oder durch Behandeln mit Na-Methylat **Nitrocampher** geben (B. **22**, R. 266; **23**, R. 115; **29**, R. 270; **37**, 2077; C. 1899 I, 1078). Durch Reduction liefert der Nitrocampher Amidocampher (S. 513). Ein isomerer Nitrocampher $C_8H_{14}\langle{}^{CNO_2}_{\ddot{C}(OH)}$ (?), F. 70°, entsteht aus Isonitrosocampher (S. 512) durch Oxydation mit Salpetersäure (C. 1902 II, 897).

Camphersulfosäuren und ihre Umwandlungsproducte s. B. **28**, R. 643; **29**, R. 512; C. 1898 I, 619; 1902 II, 1464; 1903 I, 923. Die d-Camphersulfosäure und besonders d-Bromsulfocamphersäure dienen häufig zweckmässig zur Spaltung racemischer Basen.

Campheroxim $C_{10}H_{16}$:NOH, F. 118°, Kp. 249° (A. **259**, 331), giebt bei der Reduction Bornylamin. Durch Kaliumhypobromit wird es in Bromnitrocamphan $C_8H_{14}\langle{}^{CH_2}_{\dot{C}Br(NO_2)}$, F. 220°, übergeführt, das bei der Reduction Nitrocamphan $C_{10}H_{17}.NO_2$, F. 148°, giebt (C. 1900 I, 544). Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Campheroxim erhält man das Nitrat des α-**Campherimins** $C_8H_{14}\langle{}^{CH_2}_{\dot{C}:NH}$ (?), F. ca. 95°, isomer mit dem β-Campherimin (s. u.) und dem Camphenamin (S. 507) und daneben einen Körper $C_{10}H_{16}N_2O_2$, F. 43°, der als Pernitrosocampher oder Camphenylnitrimin bezeichnet wird, mit den Campherdioximen (S. 512) isomer ist, und durch Behandlung mit Schwefelsäure in ein mit dem Campher isomeres Keton übergeführt wird (B. **29**, 2807; C. 1905 II, 623). Campheroxim und **Campherphenylhydrazon**, Kp.$_{17}$ 210°, sind auch leicht aus Thiocampher (s. o.) darstellbar (B. **36**, 868).

β-**Campher**, *Bornylon* $C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{\dot{C}H_2}$, F. 185°, Kp. 214°, stellungsisomer mit

dem Campher, entsteht durch Einwirkung von Säuren auf β-**Campherimin** $C_8H_{14}\langle{}^{C:NH}_{CH_2}$, das man aus dem Azid der Bornylencarbonsäure (S. 514) durch die Curtius'sche Umlagerung erhält. In geringer Menge wird er ferner aus der α-Oxycamphan-5-carbonsäure (S. 514) durch Oxydation mit CrO_3 gewonnen (Ch.-Ztg. **35**, 765).

Campherchinon $C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CO}$, F. 198°, entsteht aus Isonitrosocampher durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, durch salpetrige Säure oder Natriumbisulfit, sowie durch Oxydation von Camphocarbonsäure (B. **27**, 1447). Es gleicht den Chinonen und den α-Diketonen, riecht eigentümlich süsslich, ist mit Wasserdampf flüchtig und sublimirt bei 50—60° in goldgelben Nadeln (A. **274**, 71). Das Campherchinon geht leicht unter dem Einfluss verschiedenster Reagentien in Camphersäurederivate über (vgl. B. **30**, 657, 659). Durch concentrirte Schwefelsäure wird es in eine Ketonsäure $C_{10}H_{16}O_3$ umgewandelt; rauchende Schwefelsäure bewirkt dagegen schon bei 0° eine Umlagerung des Campherchinons unter Aufspaltung der $CH_3.C.CH_3$-Brücke (vgl. S. 516) und Enolisirung einer Ketogruppe (B. **35**, 3829).

Isonitrosocampher $C_8H_{14}\langle{}^{C:N.OH}_{C:O}$, existirt in zwei Formen, F. 153° und 114° (C. 1908 I, 1270); es bildet sich durch Einwirkung von Amylnitrit und Natriumaethylat auf Campher. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt es in Camphersäureimid (B. **26**, 241), Acetylchlorid, PCl_3 oder Soda und Essigsäureanhydrid in Camphersäuremononitril (B. **29**, R. 651), Zink und verdünnte Säuren in Amidocampher (A. **274**, 71). **Campherchinonphenylhydrazon** $C_8H_{14}\langle{}^{C:NNHC_6H_5}_{CO}$, F. 155°, erhält man nebst seiner desmotropen Form $C_8H_{14}\langle{}^{C.N:NC_6H_5}_{C(OH)}$, F. 180°, durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Camphocarbonsäure (S. 513) (B. **32**, 1995; vgl. C. 1902 II, 210). **Biscamphanonazin**, *Azocamphenon* $C_8H_{14}\langle{}^{C:N.N:C}_{CO\quad OC}\rangle C_8H_{14}$, F. 222°, wird aus Campherchinon mit Hydrazin, sowie aus Azocampher (S. 513) beim Erhitzen neben Camphenon gewonnen (B. **27**, R. 892; C. 1897 II, 761).

Campherdioxime, α-Dioxim, F. 201°, β-Dioxim, F. 248°, entstehen aus Isonitrosocampher mit essigsaurem Hydroxylamin. γ-Dioxim, F. 135°, aus Isonitrosocampher mit freiem Hydroxylamin, geht beim Schmelzen in δ-Dioxim, F. 199°, über. Die Dioxime unterscheiden sich durch ihr optisches Drehungsvermögen (C. 1903 I, 1352); durch Oxydation liefern sie ein Peroxyd $C_{10}H_{16}N_2O_2$, F. 144°. Sie entstehen auch aus dem Brompernitrosocampher, einem Bromirungsproduct des Pernitrosocamphers (s. o.) mit Hydroxylamin (C. 1900 II, 574).

α-**Oxycampher** $C_8H_{14}\langle{}^{CHOH}_{CO}$, F. 203—205°, entsteht aus Campherchinon (s. o.) durch Reduction mit Eisessig und Zinkstaub; lässt sich leicht alkyliren und acyliren; durch Na-amalgam wird es zu Campher, durch Na und Alkohol aber zu **Campherglycol** $C_8H_{14}\langle{}^{CHOH}_{CHOH}$, F. 231°, reducirt. Dieses Campherglycol ist isomer mit dem aus Camphen mit MnO_4K entstehenden Camphenglycol (S. 502) und ist als das Glycol des Bornylens anzusehen (S. 503). Durch Oxydation des Oxycamphers wird Campherchinon regenerirt (B. **35**, 3811). — Anscheinend isomer mit dem α-Oxycampher ist das **Campherol** $C_{10}H_{16}O_2$, F. 197—198°, welches in Form einer Glucuronsäure-

verbindung im Hundeharn beim Verfüttern von Campher erscheint (B. **30**, 660).

Amidocampher $C_8H_{14}\langle{CH.NH_2 \atop CO}$, Kp. 244°, aus Nitrocampher oder besser aus Isonitrosocampher (s. d.) durch Reduction. Paraffinartige Masse, riecht fischartig; condensirt sich schon beim Aufbewahren zu Dihydrocamphenpyrazin $C_8H_{14}\langle{CH-N=C- \atop C=N-CH}\rangle C_8H_{14}$, F. 116°, und ist als α-Amidoketon überhaupt zu Heteroringbildungen geeignet (vgl. A. **313**, 25). Amidocampherchlorhydrat, F. 224°, wirkt ähnlich, aber erheblich schwächer wie Curare. Acetylverbindung, F. 122°. Campherylglycocollester $C_{10}H_{15}O.NH CH_2CO_2C_2H_5$ ist giftig (A. **307**, 207; B. **31**, 3260; **32**, 1538; **35**, 3657). **Campherylcarbamid** $C_8H_{14}\langle{CH.NHCONH_2 \atop CO}$, F. 169°, aus Amidocampher und Kaliumcyanat, liefert mit salpetriger Säure **Campherylisocyanat** $C_{10}H_{15}O.N{:}C{:}O$, F. 77°, eine sehr reactionsfähige Substanz, von der aus zahlreiche Abkömmlinge des Camphers erhalten wurden. **Campherylsenföl** $C_{10}H_{15}O.N{:}C{:}S$, F. 106,5° (C. 1908 I, 257).

Azocampher, *Monoketazocampherchinon* $C_8H_{14}\langle{C\langle{N \atop N} \atop CO}$, F. 74°, gelbe Krystalle, wird durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidocampherchlorhydrat erhalten (B. **26**, 1718); mit Kaliumsulfit giebt es ein hydrazinsulfosaures Salz, das durch conc. Salzsäure in Hydrazin und Campherchinon gespalten wird (B. **29**, R. 1115).

Camphenon $C_8H_{13}\langle{CH \atop CO}$ (?), F. 168—170°, entsteht neben Azocamphenon durch Erhitzen von Azocampher. Es riecht wie Campher. Oxim, F. 132° (B. **27**, R. 590). Einwirkung von Brom und Bromwasserstoff auf Camphenon s. B. **29**, R. 1108.

Zur Angliederung von Kohlenstoffgruppen an das Camphermolecül eignen sich besonders der Natriumcampher $(C_{10}H_{15}O)Na$, aus Campher mit Natrium oder Natriumamid, und das Camphermagnesiumbromid $(C_{10}H_{15}O)MgBr$, aus α-Bromcampher mit Magnesium in Aether, in Benzol, Toluol oder dergl. gewonnen. Durch Einwirkung von Halogenalkyl, CO_2, Cyan, Carbonsäure-estern, -chloriden oder -anhydriden, von Aldehyden und Ketonen auf diese Körper werden an der Stelle der Wasserstoffe der $-CH_2-CO-$Gruppe im Campher die Radicale: $-CH_3$, $-CO_2H$, -CN, -COR, -CH(OH)R[1], -C(OH)RR', =CHR eingeführt; die entstehenden Producte sind mannigfacher Umwandlungen fähig.

d-Camphocarbonsäure $C_8H_{14}\langle{CHCO_2H \atop CO}$, F. 128°, unter CO_2-Entwickelung, entsteht aus Campher mit Natrium oder besser Natriumamid und CO_2 in Benzol oder aus Bromcampher, Mg und CO_2 in Aether (B. **36**, 668, 1305). Die Säure und ihre Ester: Methylester, $Kp._{15}$ 155—160°, Aethylester, $Kp._{21}$ 167°, geben mit Eisenchlorid grüne und blaue Färbungen. Mit Na und Jodalkylen liefern die Ester Alkylcamphocarbonsäureester: **Methylcamphocarbonsäuremethylester** $C_8H_{14}\langle{C(CH_3)CO_2CH_3 \atop CO}$, F. 87° (Säure: F. 104° u. Z.), **Aethylcamphocarbonsäureaethylester,** $Kp._{15}$ 165°; diese Ester sind z. T. schwierig verseifbar. Mit Carbonsäurehaloïden setzen sich die Na-Camphocarbonsäureester zu O-acylirten Producten um: $C_8H_{14}\langle{CCO_2R \atop COAc}$; mit Benzolsulfochlorid wurden dagegen neben Benzolsulfinsäure **α-Chlorcampho-**

carbonsäureester gebildet; auch α-**Brom-** und α-**Jodcamphocarbonsäureester** $C_8H_{14}\langle{}^{CXCO_2R}_{CO}$ sind leicht erhältlich (B. **36**, 1732). Mit Phenylhydrazin und Camphocarbonsäureester erhält man 2 isomere Camphophenylpyrazolone (B. **32**, 1987).

Durch electrolytische Reduction der Camphocarbonsäure in alkalischer Lösung erhält man die cis- und **trans-Borneolcarbonsäure** $C_8H_{14}\langle{}^{CHCOOH}_{CHOH}$, F. 101° und 171°, von denen durch MnO_4K nur die cis-Säure, durch Salpetersäure dagegen beide zur Camphersäure oxydirt werden. Mit Acetylchlorid entsteht aus beiden die Acetverbindung der trans-Säure, F. 123°. Durch Abspaltung von Wasser gehen beide Säuren, und zwar die cis-Säure weit leichter, wie die trans-Säure, in **Bornylencarbonsäure** $C_8H_{14}\langle{}^{CCOOH}_{CH}$, F. 113°, Kp.$_{13}$ 158°, über. Letztere vereinigt sich mit HCl oder HBr in Eisessig zur β-Chlor- bez. β-Bromhydrobornylencarbonsäure, F. 85° und 91°, deren Alkalisalze beim Kochen in wässeriger Lösung neben anderen, durch Umlagerung entstandenen Producten Bornylen liefern, das auf diesem Wege in besonders reiner Form erhalten wurde (S. 504). Durch Reduction der β-Bromhydrobornylencarbonsäure mit Kaliumamalgam oder der Bornylencarbonsäure mit Wasserstoff und Palladium entsteht die **Camphan-5-carbonsäure** $C_8H_{14}\langle{}^{CHCO_2H}_{CH_2}$, F. 91°, welche stellungsisomer ist mit der durch Einwirkung von CO_2 auf Bornylmagnesiumchlorid gewonnenen **Camphan-6-carbonsäure**, *Hydropinencarbonsäure* $C_8H_{14}\langle{}^{CH_2}_{CHCOOH}$, F. 73° (A. **366**, 1; B. **38**, 3799).

Das Nitril der Camphocarbonsäure, der **Cyancampher** $C_8H_{14}\langle{}^{CHCN}_{CO}$, F. 127°, entsteht aus Na-Campher mit Cyangas, sowie aus Oxymethylencampher (s. u.) durch Erwärmen mit Hydroxylaminchlorhydrat neben seinem Oxim (A. **281**, 349). Aus Na-Cyancampher mit Jodalkylen erhält man nebeneinander O- und C-**Alkylcyancampher** $C_8H_{14}\langle{}^{C.CN}_{COAlk}$ und $C_8H_{14}\langle{}^{C(Alk)CN}_{CO}$, (C. 1903 I, 1085); aus letzteren erhält man durch Verseifung und CO_2-Abspaltung Alkylcampher: **Methylcampher** $C_8H_{14}\langle{}^{CH.CH_3}_{CO}$, F. 38°, $[\alpha]_D+27°$, giebt mit Brom Methylbromcampher, der mit alkohol. Kalilauge **Methylencampher** $(C_{10}H_{14}O):CH_2$, F. 30—35°, Kp. 218°, $[\alpha]_D+127°$, liefert (C. 1903 I, 971); **Aethylcampher**, Kp. 226—229°, $[\alpha]_D+40°$, giebt bei gleicher Behandlung: **Aethylidencampher** $(C_{10}H_{14}O):CHCH_3$, Kp.$_{10}$110—115°, $[\alpha]_D+113°$ (C. 1904 I, 948).

Dimethylcampher $C_8H_{14}\langle{}^{C(CH_3)_2}_{CO}$, Kp.$_{11}$ 106°, bewegliche, gleichzeitig nach Campher und Menthon riechende Flüssigkeit, entsteht durch Einwirkung von Natriumamid und Jodmethyl auf Campher in Aether- oder Benzollösung; durch Erwärmen mit $NaNH_2$ wird es zum Amid der Dimethylcampholsäure, F. 74°, aufgespalten (vgl. Fenchon) (C. 1909 II, 442).

Oxymethylencampher, *Formylcampher* $C_8H_{14}\langle{}^{C:CHOH}_{CO}$, F. 80°, Kp.$_{28}$ 138°, entsteht aus Natriumcampher oder Camphermagnesiumbromid und Ameisensäureester, sowie durch Einwirkung von alkoholfreiem Natriummethylat auf α-Monohalogen- und Dihalogencampher (B. **37**, 2069); der Oxymethylencampher

ist eine starke Säure: Methylaether $(C_{10}H_{14}O):CHOCH_3$, F. 40°, Kp. 262°, Acetat $(C_{10}H_{14}O):CHOCOCH_3$, F. 63°, Kp. 290—293°; mit PCl_3 entsteht Chlormethylencampher $(C_{10}H_{14}O):CHCl$, $Kp._{16}$ 119°; mit Brom und Jod in neutraler Lösung entstehen Brom- und Jodformylcampher, F. 41° und 68°; mit nascir. Blausäure entsteht das Cyanhydrin $(C_{10}H_{15}O)CH\langle{}^{OH}_{CN}$, F. 122°, welches durch Kochen mit Essigsäureanhydrid Cyanmethylencampher $(C_{10}H_{14}O):CHCN$, F. 46°, Kp. 280°, das Nitril der Camphermethylencarbonsäure $(C_{10}H_{14}O):CHCO_2H$, F. 101°, liefert (A. **281**, 306). Durch Reduction des Formylcamphers mit Natrium und Alkohol entstehen zwei stereoisomere **Camphylglycole** $C_8H_{14}\langle{}^{CH.CH_2OH}_{\dot{C}HOH}$, cis-Glycol, F. 87°, trans-Glycol, F. 118°. Durch MnO_4K wird das trans-Glycol zur trans-Borneolcarbonsäure (S. 514) oxydirt, während das cis-Glycol, jedenfalls unter Zwischenbildung der gegen MnO_4K unbeständigen cis-Borneolcarbonsäure, Camphersäure liefert (A. **366**, 62).

Die homologen Acylcampher $C_8H_{14}\langle{}^{C:C(OH)R}_{\dot{C}O}$ (desmotrope Formen: $C_8H_{14}\langle{}^{CH.COR}_{\dot{C}O}$ und $C_8H_{14}\langle{}^{C.COR}_{\ddot{C}OH}$) erhält man aus Camphermagnesiumbromid mit Fettsäureestern, -chloriden oder -anhydriden, wobei als Nebenproducte Dicampherylalkylcarbinole $(C_{10}H_{15}O)_2C(OH)Alk$ auftreten (B. **36**, 2633; **37**, 762), oder durch Einwirkung von Alkylmagnesiumverbindungen auf Cyancampher (C. 1906 I, 1468). **Acetyl-, Propionyl-, Butyryl-, i-Valerylcampher**, $Kp._{11}$ 118°, 129°, 132°, 141—148°. **Benzoylcampher**, 2 Formen: F. 87—88° und F. 89°, entsteht auch aus Natriumcampher mit Benzoylchlorid in Toluol (C. 1903 I, 233, 458).

Durch Condensation von Camphermagnesiumbromid mit Aldehyden und Ketonen in Aether entstehen secundäre und tertiäre Alkohole, die teilweise leicht Wasser abspalten: **Campherylmethylcarbinol** $(C_{10}H_{15}O)CH(OH)CH_3$, Kp. 223—226°, entsteht aus Camphermagnesiumbromid mit Acetaldehyd in geringer Menge neben Acetylcampher (s. o.); aus Benzaldehyd und Camphermagnesiumbromid entsteht nur Benzoylcampher. Aus Na-Campher und Benzaldehyd erhält man dagegen **Benzylidencampher** $(C_{10}H_{14}O):CHC_6H_5$, F. 96°, der auch durch Reduction von Benzoylcampher entsteht und durch weitere Reduction **Benzylcampher** $(C_{10}H_{15}O)CH_2C_6H_5$, F. 128°, giebt und durch Erhitzen mit Bromwasserstoff zu Benzylidencampholsäure $C_8H_{14}\langle{}^{CH:CHC_6H_5}_{COOH}$ gespalten wird; wie Benzaldehyd condensiren sich auch andere aromatische Aldehyde mit Na-Campher (C. 1901 II, 418). Aus $(C_{10}H_{15}O)MgBr$ mit Aceton entsteht **Campheryldimethylcarbinol** $(C_{10}H_{15}O)C(OH)(CH_3)_2$, F. 88°, Kp. 210—215°, das durch Kochen mit verd. Schwefelsäure **Isopropylidencampher** $(C_{10}H_{14}O):C(CH_3)_2$, Kp. 200—204°, liefert. **Campheryldiphenylcarbinol** $(C_{10}H_{15}O).C(OH)(C_6H_5)_2$, F. 122°, aus $(C_{10}H_{15}O)MgBr$ mit Benzophenon (B. **36**, 2627).

Mit Oxalester und Natriumaethylat condensirt sich der Campher zum Ester der **Campheroxalsäure** $C_8H_{14}\langle{}^{CH.COCOOH}_{\dot{C}O}$, F. 88°, von der eine Reihe von Abkömmlingen beschrieben sind (C. 1900 I, 905; 1901 II, 544; 1908 I, 1182).

Ringspaltungsproducte des Camphers. Die Aufspaltung des Campherringsystems kann in erster Phase in zweierlei Art verlaufen; einmal in der Weise, dass sich die Brückengruppe $CH_3\dot{C}CH_3$ des Camphers, welche

sich in starker Spannung (vgl. S. 3) befindet, »aufrichtet«; oder andererseits die Spaltung findet an der Ketogruppe des Camphers statt, indem sich Derivate des im Campher enthaltenen fünfgliedrigen *Camphoceanringes* (vgl. A. **299**, 162) bilden. Beispiele der ersten Art sind die Umwandlungen des Camphers in Cymol, Carvacrol und Carvenon (S. 486).

$$\text{Campher}\quad \begin{array}{l} CH_2\text{—}CH\text{——}CH_2 \\ CH_3\dot{C}CH_3 \;| \\ CH_2\text{—}\dot{C}(CH_3).CO \end{array} \;\dashrightarrow\; \begin{array}{l} CH_3CHCH_3 \\ CH_2\text{—}\dot{C}\text{===}CH \\ CH_2\text{—}CH(CH_3).CO \end{array}\quad \text{Carvenon.}$$

Eine analoge Reaction ist auch die Umwandlung des Campherchinons (S. 512) durch rauchende Schwefelsäure (vgl. l. c.); vgl. auch die ähnlichen Spaltungen des Carons und Pinens (S. 493, 495).

Der zweiten Gruppe von Spaltungen gehören die Ueberführungen des Camphers in Campholsäure, Campholensäure und Camphersäure an.

a) **Campholsäure** $C_8H_{14}\langle^{CH_3}_{COOH}$, F. 107° (activ), F. 109° (inactiv), entsteht durch Erhitzen von Campher, Borneol oder Isoborneol mit Aetzkali auf 250—280° (B. **28**, R. 376; C. 1909 I, 1562). Durch Kochen mit Salpetersäure wird sie zu Camphersäure und Camphoronsäure oxydirt (B. **27**, R. 752); andererseits kann man aus Camphersäure Campholsäure wiedergewinnen, indem man Camphersäureanhydrid zu α-Campholid (S. 522) reducirt, dieses mit HBr in Bromcampholsäure überführt und letztere mit Zinkstaub auf 50—60° erwärmt (C. 1900 I, 603). Vgl. auch Benzylidencampholsäure (S. 515). **Anhydrid**, F. 58° (activ), F. 66° (inactiv). **Chlorid**, Kp. 222°, zerfällt beim Erhitzen mit P_2O_5 in HCl, CO und Campholen (S. 517). **Amid**, F. 79° (activ), F. 90° (inactiv). **Nitril**, F. 72°, Kp. 218°, giebt durch Reduction Campholamin $C_{10}H_{19}NH_2$, Kp. 210°. Das Amid giebt mit Brom und Alkalilauge Camphelylisocyanat, Kp. 201°, aus dem man Camphelamin $C_9H_{17}NH_2$, F. 43°, Kp. 175°, erhält (B. **26**, R. 21; **27**, R. 126). **Isocampholsäure** s. B. **29**, R. 356.

b) Im Campheroxim lässt sich der Campherring durch Einwirkung von Mineralsäuren sehr leicht aufspalten, es entstehen α- und β-Campholennitril, Isoaminocampher und Dihydrocampholenlacton.

α-Campholensäure $\begin{array}{l} CH_2\text{—}CH\text{———}CH_2 \\ \quad\quad\quad >C(CH_3)_2 \\ CH\text{=}C.CH_3 \quad COOH \end{array}$, Kp. 256°, D_{19} 0,992, optisch activ, $n_D = 1{,}47125$. Das Nitril, Kp. 226°, dieser Säure entsteht aus Campheroxim unter Wasserabspaltung durch verdünnte Schwefelsäure oder Acetylchlorid; durch Reduction liefert das Nitril α-Camphylamin $C_{10}H_{17}NH_2$, Kp. 195°, durch Verseifen mit alkohol. Kali α-Campholenamid, F. 130°, welches mit Alkalihypobromit das niedrigere Homologe des Camphylamins: α-Amidocampholen $C_9H_{15}NH_2$, Kp. 185° (C. 1899 II, 385), durch weitere Verseifung die Campholensäure giebt. Aus letzterer erhält man durch Oxydation mit MnO_4K: **α-Dioxydihydrocampholensäure** $C_9H_{15}(OH)_2CO_2H$, F. 144° (vgl. S. 496), und daneben eine Ketonsäure, die sog. **l-Pinonsäure**, F. 99° (B. **33**, 2661), die ähnliche Abbauproducte liefert, wie das gleichnamige Oxydationsproduct des Pinens (S. 496). Durch Oxydation der α-Campholen- oder Dihydrodioxycampholensäure mit Chromsäure erhält man **Isoketocamphersäure** $C_{10}H_{16}O_5 = CH_3CO.C(CH_3)_2CH(CH_2COOH)_2$, und weiterhin **Isocamphoronsäure** $CO_2H.C(CH_3)_2CH(CH_2COOH)_2$, F. 167° (A. **289**, 19; C. 1899 II, 833); letztere wird durch Erwärmen mit conc. SO_4H_2 unter CO-Entwickelung in Terpenylsäure (S. 497) übergeführt (B. **29**, 3006). Die Campholen-

säure ist gegen Alkalien beständig. Durch Säuren aber wird sie in eigentümlicher Weise umgelagert (Ch. Ztg. 1900, 858) in:

$$\text{β-Campholensäure} \quad \begin{matrix} CH_2-C-\!\!-\!\!-CH_2 \\ | \quad\quad >CCH_3 \; | \\ CH_2-C:(CH_3)_2COOH \end{matrix}$$, F. 52°, Kp. 245°. Diese Säure ist optisch inactiv, da sie kein asym. C-Atom enthält. Ihr Nitril, Kp. 220° bis 230°, entsteht durch Einwirkung stärkerer Säuren (conc. HJ-Säure) auf Campheroxim; es giebt bei der Reduction β-Camphylamin, Kp. 197°, durch Verseifung zunächst ein Amid, F. 86°, welches mit Brom und Alkali β-Amidocampholen (C. 1899 II, 385) liefert. Mit MnO_4K liefert die β-Campholensäure ebenfalls eine Dihydroxysäure, F. 146°, daneben aber eine ölige Säure, welche leicht in sog. **Isocamphoron** $C_9H_{14}O$, Kp. 217°, übergeht. Durch Chromsäure wird die β-Campholensäure zu **γ-Acetylisocapronsäure** $CH_3COC(CH_3)_2CH_2CH_2COOH$, F. 48°, oxydirt, die durch weitere Oxydation zu α-Dimethylglutarsäure und α-Dimethylbernsteinsäure abgebaut wurde. Dieselben Spaltungsproducte erhält man auch aus dem Isocamphoron (B. **30**, 242; Bull. soc. chim. (3) **19**, 565). Eigentümlich ist die Umwandlung der β-Campholensäure durch Erhitzen mit Brom in 1,3,4-Xylylessigsäure (B. **29**, R. 643).

β-Dihydrocampholenolacton, F. 30°, Kp. 256°, ist das der β-Campholensäure entsprechende Lacton; es entsteht bei den Zersetzungen des Campheroxims durch stärkere Säuren als Neben- oder Hauptproduct, und wird auch aus den beiden Campholensäuren, sowie aus dem Isoaminocampher mit Säuren erhalten. Synthetisch wurde es durch Einwirkung von CH_3MgJ auf 3,3-Dimethylcyclopentanonessigester $$\begin{matrix} CH_2.CH-CH_2.CO_2R \\ >CO \\ CH_2.C(CH_3)_2 \end{matrix}$$ bereitet (C. 1908 I, 1056). Mit Chromsäure oxydirt giebt es **Oxydihydrocampholenolacton,** F. 144° (B. **30**, 404).

Isoaminocampher $C_{10}H_{17}ON$, Kp. 254°, wird neben den oben genannten Körpern durch Einwirkung starker Säuren auf Campheroxim, sowie auf die Campholensäureamide und -nitrile erhalten. Er enthält anscheinend eine primäre Amingruppe und ist dem isomeren Amidocampher (S. 513) sehr ähnlich; er geht leicht in Dihydrocampholenolacton über (B. **30**, 324).

α-Dihydrocampholensäure $C_{10}H_{18}O_2$, $Kp._{22}$ 160°; das Nitril, Kp. 225° bis 228°, dieser Säure wird durch Erhitzen des isomeren Campherimins (S. 511) unter Luftzutritt erhalten (B. **33**, 1929). Durch Bromiren und Abspaltung von HBr erhält man eine mit den Campholensäuren isomere Säure (C_8H_{14}):CHCOOH, F. 70°, die durch Oxydation mit MnO_4K: **2,3,3-Trimethylcyclopentanon,** F. 165° (C. 1902 I, 585), giebt.

Campholen $$\begin{matrix} CH_2-C(CH_3) \\ | \quad\quad\quad >CCH_3 \\ CH_2-C(CH_3)_2 \end{matrix}$$ (?), Kp. 134°, entsteht durch Erhitzen von α- oder besser von β-Campholensäure unter CO_2-Abspaltung, ferner aus Campholsäure oder Campholsäurechlorid mit P_2O_5. Synthetisch ist es durch Einwirkung von CH_3MgJ auf 1,1,4-Trimethylcyclopentanon-5 und Abspaltung von Wasser aus dem gebildeten Tetramethylcyclopentanol erhalten worden (C. 1907 II, 2050). Es ist optisch inactiv und giebt bei der Oxydation β,β-Dimethyllävulinsäure $CH_3COC(CH_3)_2CH_2COOH$ und as-Dimethylbernsteinsäure. Campholendibromid, F. 97°. Beim Erhitzen mit HJ-Säure auf 280° geht Campholen in Hexahydropseudocumol über, ähnlich wie die β-Campholensäure in Xylylessigsäure (B. **30**, 594) und die Camphersäure in Tetrahydroisoxylol (B. **26**, 3053). Ein anscheinenend isomeres

Campholen C_9H_{16}, Kp. 137°, ist neben Carvacrol aus Chlorcampher mittelst $ZnCl_2$ gewonnen worden (B. **26**, R. 492).

c) **Camphersäure** und deren **Umwandlungs-** und **Abbauproducte.** Es sind vier optisch active und zwei inactive Camphersäuren bekannt:

d-Camphersäure $\begin{array}{l} CH_2\text{—}CH\text{—}COOH \\ |\quad\quad \dot{C}(CH_3)_2 \\ CH_2\text{—}\dot{C}(CH_3)\text{—}COOH \end{array}$, F. 187°, $[\alpha]_D = +49{,}7°$ in Alkohol, entsteht durch Erhitzen von d-Campher oder von Campholsäure mit Salpetersäure (A. **163**, 323) und ist in Folge der Leichtigkeit ihrer Darstellung eingehend untersucht worden. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt oder beim Behandeln mit Acetylchlorid (A. **226**, 1) geht sie in ihr Anhydrid, F. 221°, Kp. 270°, über. Synthese der Camphersäure s. S. 510.

Durch Schmelzen mit Kalihydrat oder Natronhydrat giebt die Camphersäure neben einer Reihe flüchtiger Säuren: Isopropylbernsteinsäure, Dihydrocamphersäure, Pseudocamphersäure und verschiedene andere noch nicht näher untersuchte Säuren (C. 1898 I, 505); durch Oxydation mit Salpetersäure erhält man: Camphoronsäure und Dinitrocapronsäure $\begin{array}{l}(CH_3)_2C.CO_2H \\ CH_3.\dot{C}(NO_2)_2\end{array}$, Dimethylmalonsäure, Bernsteinsäure und Oxalsäure (B. **27**, 2092), mit Chromsäure: Camphoronsäure und Trimethylbernsteinsäure (B. **26**, 3048), mit Brom und Wasser: Camphansäure (S. 520) (B. **28**, 2151). Bei der Oxydation der Camphersäure mit Permanganat entsteht neben Oxalsäure als characteristisches Product eine zweibasische Säure $C_8H_{12}O_5$, F. 121°, die in optische Antipoden zerlegbar ist, bei der Reduction mit HJ-Säure $\alpha\beta\beta$-Trimethylglutarsäure und das aethylenoxydartige Anhydrid der $\alpha\beta\beta$-Trimethyldioxyglutarsäure liefert, und deren Formel und Bildung sich in folgender Weise darstellen lassen (C. 1900 I, 468):

$$\begin{array}{l} CH_2\text{—}CH\text{—}COOH \\ |\quad\quad \dot{C}(CH_3)_2 \\ CH_2\text{—}\dot{C}(CH_3)\text{—}COOH \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} COOH \\ \dot{C}OOH \end{array} + O\langle\begin{array}{l} CH\text{—}COOH \\ \dot{C}(CH_3)_2 \\ \dot{C}(CH_3)\text{—}COOH. \end{array}$$

Bei der Destillation von camphersaurem Calcium entsteht **Camphoron** $\begin{array}{l}CH_2\text{—}C[:C(CH_3)_2] \\ \dot{C}H_2\text{——}CH(CH_3)\end{array}\rangle CO$, $Kp._{10}$ 83° (B. **26**, 3053); es findet also bei dieser Reaction nicht nur *cyclische Ketonbildung* (S. 6), sondern auch eine Aufrichtung der Campherbrücke $CH_3.C.CH_3$ (S. 516) statt. Die zuerst aus den Oxydationsproducten gefolgerte Constitution des Camphorons wird bestätigt durch seine Synthese aus 2-Methylcyclopentanon (S. 17) und Aceton mit Natriumaethylat (C. 1900 I, 604), und die Spaltung in diese Componenten beim Erhitzen mit Aetzkali (A. **331**, 322), sowie durch sein Verhalten gegen Hydroxylamin, mit dem es ein Additionsproduct: Camphoronhydroxylamin $C_9H_{15}O(NHOH)$, F. 120°, giebt (B. **32**, 1343). Durch Reduction mit Na und Alkohol gelangt man zu einem sec. Alkohol Dihydrocamphorol $C_9H_{17}.OH$ und hieraus mit CrO_3 zum Dihydrocamphoron $C_9H_{16}O$, Kp. 184—185° (B. **37**, 236), das identisch ist mit dem Dihydropulegenon (S. 487) und synthetisch aus der α-Methyl-α_1-isopropyladipinsäure erhalten wurde (C. 1908 I, 1056).

Beim Erhitzen der Camphersäure mit HJ-Säure entsteht Tetra- und Hexahydroisoxylol.

Die d-Camphersäure bildet zwei Reihen saurer Ester, die einen, α-Estersäuren, entstehen durch teilweise Verseifung der neutralen Ester,

die anderen, β-Estersäuren, durch teilweise Esterification der Säuren (B. **26**, 289). Electrolyse der Estersäuren s. B. **26**, 600, R. 87, 614, 688. Derivate der Estersäuren s. C. 1906 I, 35.

Dichlorid $C_8H_{14}<\substack{CCl_2\\CO}>O$ oder $C_8H_{14}<\substack{COCl\\COCl}$, Kp.$_{15}$ 140° (B. **28**, R. 229).

Diamid $C_8H_{14}C_2O_2(NH_2)_2$, F. 197°, giebt mit Kaliumhypobromit die Verbindung $C_{10}H_{18}N_2O_2$, F. 235°, wahrscheinlich das Ureïd einer dem Campholacton (S. 521) entsprechenden Oxysäure (B. **27**, R. 894).

Campheramidsäuren α-: F. 177°, und β-: F. 180°; die α-Säure entsteht aus dem Anhydrid mit Ammoniak, sowie aus Isonitrosocampher mit Salzsäure, die β-Säure aus dem Campherimid mit Natronlauge (B. **29**, R. 96; C. 1904 II, 1222). Abbauproducte dieser beiden Säuren s. S. 520.

Camphersäureimid $C_8H_{14}(CO)_2NH$, F. 248°, Kp. 300°, entsteht aus Camphersäureanhydrid durch Destillation im NH_3-Strom, sowie auch aus Isonitrosocampher (B. **26**, 58, 242; A. **257**, 308; **328**, 342); in schwefelsaurer Lösung wird Camphersäureimid an Bleielectroden zu 2 isomeren Lactamen, **Camphidonen** $C_8H_{14}<\substack{CH_2\\CO}>NH$, α-: F. 231°, Kp. 295°, β-: F. 228°, Kp. 308°, und weiterhin zu der Base **Camphidin** $C_8H_{14}(CH_2)_2NH$, F. 186°, Kp. 209°, reducirt (B. **34**, 3274). α- und β-Camphidon entstehen auch durch Erhitzen der Chlorhydrate der α- und β-Amidocampholsäuren (s. u.), als deren Lactame die Camphidone anzusehen sind (B. **40**, 4311). Nitroso-α-camphidon geht beim Erwärmen mit Alkali in α-Campholid (S. 522) über (B. **38**, 3806). **Thiocamphersäureimid** $C_8H_{14}(CS)_2NH$, F. 135° (C. 1910 I, 1253).

Camphersäuremethylimid $C_8H_{14}(CO)_2NCH_3$, F. 41°, aus Camphersäureimidsilber und Jodmethyl und aus dem Methylisoimid durch Erhitzen über den Schmelzpunkt (B. **29**, R. 96).

Camphersäuremethylisoimid $C_8H_{14}<\substack{C{=}N.CH_3\\>O\\CO}$, F. 134°, aus Camphermethylaminsäure mit Acetylchlorid oder PCl_3 (B. **26**, R. 688).

Campherylhydroxylamin $C_8H_{14}(CO)_2N.OH$, F. 225° (B. **27**, R. 893), scheint identisch zu sein mit dem sog. *Camphernitrophenol*, welches man beim Kochen von Nitrocampher mit Salzsäure erhält (C. 1899 I, 111).

α-Camphernitrilsäure, *Cyanlauronsäure* $C_8H_{14}(CN)COOH$, F. 152°, entsteht aus α-Campheramidsäure durch Behandlung mit Acetylchlorid und darauf mit Ammoniak, oder durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid oder PCl_5 auf Isonitrosocampher (S. 512 und B. **29**, R. 651, 779). **β-Camphernitrilsäure,** F. 110—113°, aus β-Campheramidsäure. Bei der Destillation ihrer Kalksalze liefern beide isomeren Säuren unter Ringspaltung das Nitril der Dimethylheptensäure $(CH_3)_2C{:}CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3)CN$, Kp.$_{14}$ 89° bis 90°, welches auch durch Destillation von Camphersäureimid und der Campheramidsäuren mit Kalk entsteht und das niedere Homologe des Citronellsäurenitrils (S. 470) ist (A. **328**, 338). Durch Reduction mit Na und Alkohol werden α- und β-Camphernitrilsäure zur α- und **β-Amidocampholsäure** $C_8H_{14}(CH_2NH_2)COOH$ reducirt. Ihre Chlorhydrate, α- F. 248°, β- F. 215—222° gehen beim Erhitzen in α- und β-Camphidon (s. o.) über (B. **40**, 4311).

l-Camphersäure entsteht durch Oxydation von Matricariacampher, gleicht bis auf das Drehungsvermögen in jeder Hinsicht der d-Camphersäure.

[d+l]-**Camphersäure,** *Paracamphersäure* F. 204°, entsteht beim Vermischen alkoholischer Lösungen aequimolecularer Mengen d- und l-Camphersäure (B. **28**, R. 229). Spaltung der [d+l]-Camphersäure s. S. 510.

d-Isocamphersäure, d-*cistrans-Camphersäure*, F. 171°, $[\alpha]_D = +48°$; durch Erhitzen von l-Camphersäure mit Wasser oder besser mit einem Gemisch von Eisessig und Salzsäure wird zum Teil rechtsdrehende sog. Isocamphersäure erhalten, sie bildet kein eigenes Anhydrid, lässt sich daher mittelst Acetylchlorid leicht von der l-Camphersäure trennen (vgl. S. 510).

l-Isocamphersäure, $[\alpha]_D = -48°$, entsteht ebenso aus d-Camphersäure sowie aus d-Camphersäurechlorid.

[d+l]-Isocamphersäure, F. 191°, wird durch Vereinigung von d- und l-Isocamphersäure erhalten. Durch Erhitzen der Isocamphersäuren werden die entsprechenden Camphersäureanhydride gebildet (B. **27**, 2001). Krystallformen der Camphersäuren vgl. B. **29**, 1700.

```
                    CH2—C(CO2H).O
Camphansäure        CH3ĊCH3     |   , F. 201°, entsteht aus Bromcampher-
                    CH2—Ċ(CH3)—CO
```

säureanhydrid beim Kochen mit Wasser. Die Camphansäure wird durch Salpetersäure und Chromsäure (B. **18**, 2989) zu Camphoronsäure oxydirt. Durch Destillation zerfällt sie in Isolauronolsäure (S. 521) und Isodihydrolaurolacton unter Abspaltung von CO_2 (A. **227**, 1). Ueber den Abbau des Camphansäurenitrils zu Camphononsäure, einer 2,2,3-Trimethylcyclopentanon-3-carbonsäure s. C. 1901 II, 1308. — Weitere Brom- und Oxycamphersäuren vgl. B. **29**, R. 772, 861; C. 1899 I, 789.

```
                          CH═C.CO2H
Dehydrocamphersäure      |CH3ĊCH3        , F. 202—203°, wird durch Er-
                          CH2—Ċ(CH3)CO2H
```

hitzen von Chlor- oder Bromcamphersäureester mit Chinolin oder Diaethylanilin und darauf folgende Verseifung gewonnen; sie bildet selber kein Anhydrid, geht aber bei der Destillation unter Verschiebung der Doppelbindung in das Anhydrid der Isodehydrocamphersäure (Säure F. 178° bis 179°, Anhydrid F. 182—183°) über, daneben entsteht unter CO_2-Abspaltung Lauronolsäure (s. u.) (B. **35**, 1286).

Behandelt man die beiden Campheramidsäuren (S. 519) mit Brom und Alkali, so entstehen zwei isomere Aminosäuren: Die α-Campheramidsäure giebt **Aminodihydrolauronolsäure**, die β-Campheramidsäure **Aminodihydro-α-campholytsäure**:

```
CH2—CH.CONH2            CH2—CH.NH2             CH2—CH.COOH              CH2—CH.COOH
|       >C(CH3)2  —>    |      >C(CH3)2,       |       >C(CH3)2   —>    |      >C(CH3)2.
CH2.C(CH3).COOH         CH2.C(CH3)COOH         CH2.C(CH3).CONH2         CH2.C(CH3).NH2
```

Die Aminodihydrolauronolsäure (auch *Aminolauronsäure* genannt) giebt beim Behandeln mit Acetanhydrid ein Lactam $C_8H_{14}\langle{NH \atop \dot{C}O}$, dessen Nitrosoverbindung beim Kochen mit Kalilauge neben anderen Verbindungen in das entsprechende Lacton, Dihydrolaurolacton $C_8H_{14}\langle{O \atop \dot{C}O}$. F. 32°, übergeht (B. **35**, 1291; C 1909 I, 1095). Die Aminodihydro-α-campholytsäure, welche man auch aus Camphersäurechlorimid mit Natriumalkoholat darstellen kann, giebt ebenfalls leicht ein Lactam und auf demselben Wege ein Lacton $C_8H_{14}\langle{CO \atop \dot{O}}$, Dihydrocampholytolacton, F. 116° (A. **314**, 392).

```
                   CH═══CH\
Lauronolsäure               C(CH3)2  (auch γ-Lauronolsäure oder Allo-
                   CH2—C(CH3)—COOH
```

Campholytsäure genannt) entsteht aus Aminodihydrolauronolsäure mit salpetriger Säure, sowie aus Dehydrocamphersäure (s. o.) durch CO_2-Abspaltung;

sie liefert durch Oxydation mit MnO_4K oder Salpetersäure durch Spaltung an der doppelten Bindung Camphoronsäure (S. 523).

$$\begin{matrix} CH_2{-}C.CH_3 \\ \ddot{C}.CH_3 \\ CH_2{-}\dot{C}(CH_3)CO_2H \end{matrix}$$

Isolauronolsäure (?) (Woringer's *Lauronolsäure*), wird aus Camphansäure durch Destillation, sowie auch aus Bromcamphersäureanhydrid mit Soda erhalten; beim Kochen mit Salzsäure gehen Lauronolsäure und Isolauronolsäure in dasselbe γ-Lacton, Isodihydrolaurolacton (früher *Campholacton*) $C_8H_{14}{<}^{O}_{CO}$, F. 50°, über, welches isomer ist mit dem Dihydrolaurolacton (s. o.) (B. **35**, 1290; J. pr. Ch. [2] **83**, 400).

$$\begin{matrix} CH_2{-}CH{-}COOH \\ | \qquad >C(CH_3)_2 \\ CH{=}C(CH_3) \end{matrix}$$

α-Campholytsäure, flüssig, $Kp._{15}$ 140°, entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Dihydroaminocampholytsäure (s. o.) — neben Oxydihydrocampholytsäure $C_8H_{14}(OH)COOH$, F. 132°, und deren Lacton, F. 116° —, sowie durch Electrolyse des Kaliumsalzes der α-Camphermethylestersäure (S. 518). Durch Oxydation mit Salpetersäure wird die α-Campholytsäure oxydirt zu Dimethyltricarballylsäure $COOH.C(CH_3)_2.CH(COOH).CH_2COOH$ (B. **33**, 2935). Durch verdünnte Schwefelsäure wird sie in ähnlicher Weise wie α- in β-Campholensäure (S. 517) umgelagert in

$$\begin{matrix} CH_2{-}C{-}CO_2H \\ | \qquad \searrow CCH_3 \\ CH_2{-}C{:}(CH_3)_2 \end{matrix}$$

β-Campholytsäure, F. 134°; letztere (früher *Isolauronolsäure* genannt) entsteht auch aus Camphersäureanhydrid durch Einwirkung von Aluminiumchlorid (vgl. C. 1900 I, 545; 1901 I, 78); sie bildet sich ferner beim Erhitzen von Sulfocamphylsäure (S. 522) auf 200°. Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure erhält man aus der β-Campholytsäure wieder die Sulfocamphylsäure. Die β-Campholytsäure enthält kein asym. C-Atom, ist daher optisch inactiv. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert sie ebenso wie die β-Campholensäure die Dimethylhexanon- oder Acetylisocapronsäure $CH_3COC(CH_3)_2CH_2CH_2COOH$ (S. 517) und α-Dimethylglutarsäure (A. ch. phys.[7] **18**, 181; C. 1899 II, 871; vgl. A. **314**, 392).

Ueber eine Synthese der α- und β-Campholytsäure aus 1,1-Dimethylbutan-1,2,4-tricarbonsäure etc. s. C. 1903 I, 923; 1904 I, 727. — Ueber den Abbau von Dihydro-α- und -β-campholytsäure zum 2,2,3- bez. 2,3,3-Trimethylcyclopentanon s. C. 1902 II, 265; 1903 II, 287.

$$\begin{matrix} CH_2{-}CH \\ | \qquad CCH_3 \\ CH_2{-}\dot{C}{:}(CH_3)_2 \end{matrix}$$

Isolaurolen, Kp. 108°, entsteht beim Erhitzen der Isolauronolsäure auf 300°. Synthetisch wurde es durch Einwirkung von CH_3MgJ auf 2,2-Dimethylcyclopentanon und Abspaltung von Wasser aus dem gebildeten Alkohol erhalten. Mit MnO_4K entsteht, ebenso wie aus der β-Campholytsäure Dimethylhexanonsäure (s. o.). Mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ liefert es ähnlich wie aromatische Kohlenwasserstoffe ein mit dem Campher isomeres Keton: β-Campholytmethylketon $C_8H_{13}(COCH_3)$, Kp. 202°, welches auch aus dem Chlorid der β-Campholytsäure mit Zinkmethyl gewonnen wird, und durch Kaliumhypobromit in dieselbe übergeführt wird (C. 1909 I, 751).

$$\begin{matrix} CH_2{-}C(CH_3){=} \\ \dot{C}H_2{-}CH(CH_3) \end{matrix}{>}CCH_3(?)$$

Laurolen, Kp. 121°, entsteht durch Erhitzen von Camphansäure mit Wasser auf 180°, sowie aus der Nitrosoverbindung

des Aminolauronsäurelactams (S. 520) durch Kochen mit Natronlauge (C. 1909 II, 801).

Sulfocamphylsäure, *Sulfocamphersäure* $C_8H_{12}<\genfrac{}{}{0pt}{}{COOH}{SO_3H} + 3H_2O$, F. 160° bis 165°, entsteht bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Camphersäure. Beim Erhitzen geht sie in β-Campholytsäure über; durch Schmelzen mit Natron entstehen 2 Säuren $C_9H_{12}O_2$, α- und **β-Camphylsäure,** F. 148° und 106°, die α-Camphylsäure wird durch Na-amalgam zu inactiver α-Campholytsäure (s. o.; vgl. auch C. 1902 II, 366) reducirt (C. 1903 II, 571). Bei der Oxydation der Sulfocamphylsäure mit Salpetersäure entsteht Sulfoisopropylbernsteinsäure und Dimethylmalonsäure (B. **26**, 2044); mit Permanganat bei 0° geht sie in die sog. Campherylsäure $C_{18}H_{20}O_6$, eine Diketondicarbonsäure, über (C. 1899 I, 931).

α-Campholid $\begin{array}{l} CH_2-CH-\!\!-CH_2 \\ |\quad\quad \dot{C}(CH_3)_2 \quad >O \\ CH_2-\dot{C}(CH_3).CO \end{array}$, F. 211°, entsteht durch Reduction von Camphersäureanhydrid mit Natrium und Alkohol, oder Wasserstoff und Nickel bei 210°, sowie durch Erwärmen des Nitroso-α-camphidons (S. 519) mit Alkali ähnlich wie Phtalid aus Phtalsäureanhydrid bez. Nitrosophtalimidin (B. **29**, R. 221, 288). Es wird ferner durch Oxydation des Camphers mit Caro'schem Reagens gewonnen (B. **32**, 3630); mit PCl_5 giebt das Lacton Chlorcampholsäurechlorid $C_8H_4(CH_2Cl)COCl$, F. 21°, Kp.$_{15}$ 132°, durch Behandlung mit Bromwasserstoff Bromcampholsäure $C_8H_{14}(CH_2Br)COOH$, F. 177° u. Z., die durch Reduction in Campholsäure (S. 516) übergeführt wird, und mit PCl_5 in Bromcampholsäurechlorid, F. 37°, Kp.$_{15}$ 147°, übergeht; das **β-Campholid** $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH_2}>O$, F. 219°, entsteht in schlechter Ausbeute durch Reduction des Camphersäure-β-methylesters mit Na und Alkohol (C. 1906 I, 35; vgl. B. **40**; 4311). Dialkyl-α-campholide wie Dimethyl- und Diaethyl-α-campholid, Kp.$_{10}$ 146° und F. 38°, werden durch Einwirkung von Alkylmagnesiumhaloïden auf Camphersäureester oder Camphersäureanhydrid gewonnen. In letzterem Falle entstehen nebenher die entsprechenden β-Campholide: Dimethyl β-campholid, F. 84° (C. 1910 II, 467).

Carboxylapocamphersäure, *Camphosäure* $\begin{array}{l} CH_2-CH-COOH \\ |\quad\quad\quad >C(CH_3)_2 \\ CH_2-C-COOH \\ \quad\quad\;\, \dot{C}OOH \end{array}$, F. 196° bis 200°, entsteht durch Oxydation von Camphen mit verdünnter Salpetersäure (vgl. S. 502). Sie giebt beim Erhitzen eine Anhydridsäure, F. 205°, die weiterhin CO_2 abspaltet und in das Anhydrid der

Apocamphersäure, *Camphopyrsäure* $\begin{array}{l} CH_2-CH-COOH \\ \quad\quad\quad\;\; >C(CH_3)_2 \\ CH_2-CH-COOH \end{array}$, F. 204°, übergeht, welche auch durch Oxydation von Fenchen (S. 504) mit Salpetersäure entsteht. Synthetisch wird sie durch eine Reihenfolge von geeigneten Reductionsoperationen aus der Diketoapocamphersäure (vgl. Camphersynthese S. 510) gewonnen und zwar in einer cis- und einer trans-Form (F. 204° und 190°); das Anhydrid der ersteren schmilzt bei 175° (A. **368**, 126). Ihrer symmetrischen Formel entsprechend ist die Apocamphersäure optisch inactiv; im übrigen verhält sie sich analog der Camphersäure (B. **29**, R. 175, 773; Ch. Zt. 1896, S. 840).

d-Homocamphersäure, *Hydroxycamphocarbonsäure* $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2CO_2H}{CO_2H}$,

F. 234°, entsteht durch Kochen von Cyancampher mit wässeriger Kalilauge, vgl. a. C. 1900 II, 96. Ihr Mononitril wird aus Campholid (s. o.) durch Erhitzen mit Cyankali gewonnen (B. **29**, R. 288). Bei der Destillation des Calciumsalzes der Homocamphersäure im CO_2-Strom bildet sich d-Campher (vgl. S. 510).

d-Hydrocampherylessigsäure $C_8H_{14}\langle{}^{CH_2.CH_2CO_2H}_{CO_2H}$, F. 142°, entsteht durch Erhitzen von Hydrocampherylmalonsäure, F. 178°, welche durch Reduction des Campherylmalonsäureesters erhalten wird (A. **257**, 301).

d-Campherylmalonsäureester $C_8H_{14}\langle{}^{C=C(CO_2C_2H_5)_2}_{CO}\rangle O$, F. 82°, $Kp._{40}$ 247°, entsteht durch Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Camphersäurechlorid (A. **257**, 298). Aehnlich gebaute Verbindungen erhält man durch Umsetzung von Chlor- und Bromcampholsäurechlorid (S. 522) mit Natriummalonsäuremethylester, wobei neben halogenhaltigen Estern: $C_8H_{14}\langle{}^{CH_2Hlg}_{COCH(CO_2CH_3)_2}$, F. 56° und 73°, ein halogenfreier Ester: $C_8H_{14}\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle C(CO_2CH_3)_2$ (?), F. 79°, entsteht (Privatmitteilung von R. Anschütz).

Camphoronsäure, αaβ-*Trimethyltricarballylsäure*
$(CH_3)_2C—C(CH_3)—CH_2$ (COOH COOH COOH) wird durch Oxydation der Camphersäure, der Camphansäure, der Campholsäure, der Lauronolsäure u. a. mit Salpetersäure erhalten.

Synthetisch wurde sie auf folgendem Wege bereitet: Acetessigester und α-Bromisobuttersäureester oder besser α-Dimethylacetessigester und Bromessigester werden durch Zn condensirt zum β-Oxy-ααβ-trimethylglutarsäureester $COOR.CH_2C(OH)(CH_3).C(CH_3)_2COOR$, dieser giebt mit PCl_5 den Ester der β-Chlor- und letzterer mit Cyankali den Ester der β-Cyan-ααβ-trimethylglutarsäure, des Mononitrils der Camphoronsäure, welcher zu Camphoronsäure verseift wird (C. 1898 I, 248). Die synthetische Säure ist racemisch, während aus d-Camphersäure eine linksdrehende, aus l-Camphersäure eine rechtsdrehende Camphoronsäure erhalten wird (A. **302**, 53).

Die Bedeutung der Camphoronsäure für die Erkenntniss der Constitution des Camphers wurde bereits oben (S. 509) auseinandergesetzt. Die Camphoronsäure schmilzt langsam erhitzt bei 135° unter Umwandlung in Camphoronanhydridsäure, F. 135°, $Kp._{12}$ 205°. Das Chlorid der letzteren giebt mit Brom 2 isomere Bromcamphoronanhydridsäurechloride, von denen das eine beim Kochen mit Wasser das Lacton einer unbeständigen Oxycamphoronsäure, die Camphoransäure, das andere eine beständige Oxycamphoronsäure, F. 248°, liefert. Bei der Destillation zerfällt die Camphoronsäure in Trimethylbernsteinsäureanhydrid, Isobuttersäure, CO_2, H_2O und Kohle.

Camphoransäure $C_9H_{12}O_4+H_2O$, F. 209°, ist eine Lactonsäure, welche der Aufspaltung durch Alkalien grossen Widerstand leistet; durch Verschmelzen mit Kali wird sie glatt gespalten in Trimethylbernsteinsäure und Oxalsäure (A. **299**, 131; **302**, 51):

$$\underset{\text{Camphoransäure}}{\overset{CO\;-\;O}{(CH_3)_2\dot{C}.C(CH_3)(COOH)\dot{C}HCOOH}} \longrightarrow \underset{\text{Trimethylbernsteinsäure}}{\overset{COOH}{(CH_3)_2\dot{C}—CH(CH_3)COOH}}$$

Fenchon $\begin{array}{l} CH_2-CH \quad C(CH_3)_2 \\ | \quad\quad \dot{C}H_2 \quad | \\ CH_2-\dot{C}(CH_3).CO \end{array}$ (Ch. Ztg. **29**, 1313), F. 6°, Kp. 193°, D_{19} 0,9465, n_D 1,46306, $[\alpha]_D = +72°$, findet sich in der Natur in seiner rechts- und linksdrehenden Form und ist das dem Campher im Verhalten ähnlichste Keton aller bekannten Ketonabkömmlinge der Terpene. d-**Fenchon** ist 1890 von Wallach und Hartmann neben Campher im Fenchelöl, l-**Fenchon** von Wallach 1892 neben Pinen, Thujon oder Tanaceton und Barnylestern im Thujaöl aufgefunden worden. Es wird bei längerem Erhitzen mit conc. Salpetersäure hauptsächlich zu Dimethyltricarballylsäure, Dimethylmalonsäure und Isocamphoronsäure (C. 1899 I, 285), durch Kaliumpermanganat zu Dimethylmalonsäure, Essigsäure und Oxalsäure oxydirt. Durch Reduction geht es unter gleichzeitigem Wechsel der Drehungsrichtung in d- bez. l-Fenchylalkohol (S. 507) und Fenchonpinakon, F. 97°, über. Beim Erhitzen mit P_2O_5 liefert das Fenchon, wahrscheinlich unter voraufgehender Umlagerung, *m-Cymol;* durch Einwirkung starker Schwefelsäure wird es in *Acetylxylol* $CH_3CO.C_6H_3[3,4](CH_3)_2$ umgewandelt (C. 1899 II, 1120). Das Fenchon verbindet sich nicht mit Natriumbisulfit und Phenylhydrazin und bildet keine Oxymethylenverbindung; mit Natrium und CO_2 entstehen α- und **β-Fenchocarbonsäure** $C_{10}H_{17}O(COOH)$, F. 142° und 77°, welche beide α-Oxysäuren zu sein scheinen (A. **300**, 294). Mit Brom liefert Fenchon bei 100°: Monobromfenchon $C_{10}H_{15}OBr$, $Kp._{18}$ 131—134°, mit Phosphorchloridbromid: Tribromfenchan $C_{10}H_{15}Br_3$ (B. **33**, 2287). **Fenchonoxim** $C_{10}H_{16}:NOH$, F. 165° (activ), 159° (inactiv), Kp. 240°. **Fenchonsemicarbazon**, F. 183° (activ), 172° (inactiv). Durch Erhitzen mit Aetzkali auf ca. 230° oder durch Einwirkung von Natriumamid wird das Fenchon, ähnlich wie Campher (S. 513) und Camphenilon (S. 502) aufgespalten zur

Fencholsäure, 1-*Methyl*-3-*isopropylcyclopentan*-1-*carbonsäure* $\begin{array}{l} CH_2-CH-CH(CH_3)_2 \\ | \quad \dot{C}H_2 \\ CH_2-\dot{C}(CH_3)CO_2H \end{array}$, F. 19°, $Kp._{17}$ 152°, die auch auf synthetischem Wege erhalten wurde (C. 1909. II, 212). Chlorid, $Kp._{15}$ 100°; Amid, F. 94° (A. **369**, 71). **α-Fencholensäure** $C_9H_{15}CO_2H$, flüssig, Kp. 255°, und **β-Fencholensäure** $C_9H_{15}.CO_2H$, F. 73°, Kp. 260°, entstehen durch Verseifen ihrer Nitrile: α-Nitril, Kp. 212°, β-Nitril, Kp. 218°, welche nebeneinander beim Kochen von Fenchonoxim mit verdünnter Schwefelsäure erhalten werden (C. 1899 II, 115). Sie stehen zu einander anscheinend nicht im gleichen Verhältnis wie die α- und β-Campholensäure (S. 516), da sie bisher nicht in einander umgewandelt werden konnten. Beide Säuren gehen durch Behandlung mit conc. SO_4H_2 in Lactone über: Oxydihydro-α-fencholensäurelacton $C_{10}H_{18}O_2$, F. 78°, und Oxydihydro-β-fencholensäurelacton, F. 69° (B. **39**, 2853), von denen letzteres auch unter den Oxydationsproducten des Fenchylalkohols aufgefunden wurde (S. 507). Eine dritte isomere Säure $C_9H_{15}CO_2H$, die **γ-Fencholensäure**, $Kp._{10}$ 146°, welche sehr leicht in die α-Fencholensäure übergeht, entsteht beim Erwärmen von Bromfenchon mit alkoholischer Kalilauge (B. **40**, 432).

Isofenchon $C_{10}H_{16}O$, Kp. 201°, entsteht durch Oxydation des Isofenchylalkohols mit Chromsäure (S. 507). Oxim, F. 82° (activ), 133° (inactiv); wird leicht durch Brom substituirt: Monobromisofenchon F. 57°. Durch Erhitzen mit Aetzkali wird es zur Isofencholsäure $C_{10}H_{18}O_2$, F. 34°, aufgespalten; Amid, F. 66°. Bei der Oxydation mit MnO_4K entsteht eine Dicarbonsäure, die Isofenchocamphersäure $C_{10}H_{16}O_4$, F. 159° (activ), 175° (inactiv) (A. **362**, 194; **369**, 97).

D. Sesquiterpen- und Polyterpengruppe.

Die Sesquiterpene haben die Zusammensetzung $C_{15}H_{24}$; sie stehen zu den eigentlichen Terpenen in ähnlicher Beziehung wie das Hemiterpen Isopren zu diesen. Die Sesquiterpene sind in den aetherischen Oelen weit verbreitet; man hat deren bisher etwa 70 nachgewiesen, von denen jedoch manche identisch sein dürften. Sie stellen schwach gefärbte, ziemlich dickflüssige, zwischen 250—280° siedende Oele dar, von schwachem, wenig angenehmem Geruch, die zum Teil ebenso leicht wie die Terpene verharzen. Auf Grund ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften, besonders in Hinsicht auf ihre Molecularrefraction, unterscheidet man dreifach-ungesättigte monocyclische, zweifach-ungesättigte bicyclische und einfach-ungesättigte tricyclische Sesquiterpene. Auch ein wahrscheinlich aliphatisches Sesquiterpen ist im Ceylon-Citronelloel aufgefunden (C. 1899 II, 880), dagegen sind völlig gesättigte tetracyclische Sesquiterpene unbekannt. Ebenso wie von den eigentlichen Terpenen leiten sich auch von den Sesquiterpenen sauerstoffhaltige Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{15}H_{24}O$ und $C_{15}H_{26}O$ ab, die sog. Sesquiterpenalkohole oder Sesquiterpencampher, die im Gegensatz zu den Sesquiterpenen selbst meist durch grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet sind. Ueber die Constitution der Sesquiterpene ist so gut wie nichts bekannt, manche von ihnen enthalten vielleicht hydrirte Naphtalinringe (B. **36**, 1038). Mit Halogenwasserstoffsäuren, NOCl, N_2O_3 und N_2O_4 bilden sie z. T. ebenso wie die Terpene gut krystallisirende Derivate, die zu ihrer Abscheidung und Characterisirung dienen können. Im folgenden seien einige der wichtigsten Vertreter dieser Gruppe aufgeführt:

Cadinen, Kp. 270°, D_{16} 0,921, $[\alpha]_D = -98,56°$, findet sich in sehr vielen aetherischen Oelen, so im *Oleum Cadinum* (Kadeöl), im *Cubebenöl*, im *Sadebaumöl*, im *Sandelholzöl*, *Angosturarindenöl* (C. 1898 II, 666; 1900 I, 858) u. a. m.

Es liefert mit Salzsäure ein Dichlorhydrat, F. 118°, aus dem durch Erwärmen mit Anilin oder Natriumacetat das Cadinen regenerirt wird (A. **238**, 84; C. 1908 II, 1354).

Caryophyllen, $Kp._{20}$ 137°, D_{20} 0,903, im *Nelken-* und *Copaïvaöl* u. a. Es besteht wahrscheinlich aus zwei isomeren Kohlenwasserstoffen, dem optisch inactiven, auch im *Hopfenöl* (J. pr. Ch. [2] **83**, 483) aufgefundenen α-Caryophyllen, Nitrosochlorid, F. 177°, und dem activen β-Caryophyllen, Nitrosochlorid, F. 159°; Nitrosit, blaue Nadeln, F. 115°; Dichlorhydrat, F. 70° (C. 1899 II, 1119). Durch Hydratation mit Eisessig und Schwefelsäure entsteht das Caryophyllenhydrat $C_{15}H_{26}O$, F. 95°, aus dem durch Abspaltung von Wasser ein mit dem Caryophyllen isomerer, wahrscheinlich tricyclischer Kohlenwasserstoff, das Cloven, erhalten wird (A. **271**, 294; **369**, 41; B. **42**, 1062).

α-Santalen, $Kp._9$ 118—120°, D_{20} 0,8984, $n_D = 1,491$ und **β-Santalen**, $Kp._9$ 125—127°, D_{20} 0,892, $n_D = 1,4932$, sind im Vorlauf des Sandelholzöles enthalten; ersteres ist wahrscheinlich ein tricyclisches, letzteres ein bicyclisches Sesquiterpen. Bei der Oxydation mit Ozon liefert das α-Santalen die Tricycloeksantalsäure $C_{11}H_{16}O_2$, F. 68°, das β-Santalen die Bicycloeksantalsäure $C_{11}H_{16}O_2$, F. 64°, die auch beim Abbau des Santalols (S. 526) erhalten werden (B. **40**, 3321).

Zingiberen, $Kp._{32}$ 160°, D_{20} 0,8731, $n_D = 1,49399$, $[\alpha]_D$ —73,38°, ist im Ingweröl enthalten. Nitrosochlorid, F. 97°. Dichlorhydrat, F. 169° (C. 1901 II, 1226).

Galipen wird ein rechts drehendes Sesquiterpen genannt, welches aus dem Oel der Angosturarinde, *Galipea officinalis*, erhalten wurde (C. 1898 II, 666).

Santalol $C_{15}H_{24}O$, Kp.$_{10}$ 161—168°, D_{20} 0,973, bildet den Hauptbestandteil des ostindischen Sandelholzöles von *Santalum album*. Es besteht wahrscheinlich aus einem Gemisch zweier ungesättigter, primärer Alkohole, dem tricyclischen α-Santalol und dem bicyclischen β-Santalol. α-Santalol liefert bei der Oxydation mit MnO_4K oder Ozon Tricycloeksantalsäure (s. o.). Durch Säuren wird das α-Santalol und seine Abkömmlinge in isomere, wahrscheinlich bicyclische Verbindungen umgewandelt (B. **40**, 1120).

Patchoulialkohol $C_{15}H_{26}O$, F. 56°, scheidet sich aus dem Patchouliöl in Krystallen ab (A. **279**, 394; C. 1904 I, 1265).

Cedrol $C_{15}H_{26}O$, F. 87°, $[\alpha]_D + 9^0\ 31'$, aus dem Cedernholzöl von *Juniperus virginiana*.

Die **Diterpene** $C_{20}H_{32}$ und **Polyterpene** $(C_5H_8)_x$ sind gelb gefärbte, dickflüssige Oele, die oberhalb 300° sieden, mit Wasserdampf nur schwer flüchtig sind und daher nur selten in aetherischen Oelen angetroffen werden. Sie finden sich in vielen Balsamen und Harzen. Ihre Characterisirung wird dadurch erschwert, dass sie nur schwer krystallinische Additionsproducte liefern.

Anhang: Den Polyterpenen nahe verwandt ist das bereits im ersten Band eingehend besprochene **Cholesterin**, das seinen Umwandlungen entsprechend als ein polycyclischer secundärer Ringalkohol mit einer Vinyl- und einer Isoamylseitenkette anzusehen ist. Die sehr verwickelte Structur des Cholesterins kann nach den bisherigen Untersuchungen folgendermassen aufgelöst werden (B. **42**, 3770):

$$\begin{array}{lll} CH_2 \text{———} & C_{17}H_{26} & \begin{array}{l} \diagup CH_2CH_2CH(CH_3)_2 \\ \diagdown CH \end{array} \\ | & | & \quad \| \\ CH(OH)- & CH_2 & \quad CH_2 \end{array}$$

Harze.

In naher genetischer Beziehung zu den Terpenen stehen die Harze, welche zugleich mit ersteren in Pflanzensekreten vorkommen und durch Oxydation derselben an der Luft gebildet werden. Ihre natürlichen dicken Lösungen in aetherischen Oelen und Terpentinölen werden Balsame (Terpentine) genannt, während die eigentlichen Hartharze feste amorphe, meist glasglänzende Körper darstellen. Ihre Lösungen in Alkohol, Aether oder Terpentinölen bilden die technischen Harzfirnisse.

Die meisten natürlichen Harze scheinen aus einem Gemenge verschiedener eigentümlicher Säuren, der Harzsäuren, zu bestehen. Durch Alkalien werden sie zu den sog. Harzseifen gelöst, aus denen durch Säuren wieder die Harzsäuren gefällt werden. Beim Schmelzen mit Alkalien entstehen aus ihnen verschiedene Benzolverbindungen (Resorcin, Phloroglucin, Protocatechusäure); mit Zinkstaub destillirt bilden sie Benzole, Naphtalin etc.

Colophonium findet sich im Terpentin (S. 494) und hinterbleibt bei der Destillation desselben als geschmolzene Masse (Geigenharz). Es besteht wesentlich aus der **Abietinsäure** (Sylvinsäure) $C_{19}H_{28}O_2$ oder $C_{20}H_{30}O_2$ (B. **40**, 120), welche durch heissen Alkohol ausgezogen wird, in Blättchen krystallisirt und bei 139° (147°) schmilzt. Durch Oxydation bildet sie Tri-

mellithsäure, Isophtalsäure und Terebinsäure. Beim Erhitzen mit Schwefel geht sie in Reten (s. d.) über. Sie ist daher vielleicht als Dekahydroretencarbonsäure aufzufassen (C. 1904 II, 1308) und steht damit in nahem Zusammenhang mit dem Fichtelit (s. d.), einem fossilen Harz, das als Perhydroreten erkannt worden ist.

Galipotharz, aus *Pinus maritima*, enthält **Pimarsäure** $C_{20}H_{30}O_2$, F. 210°, welche der Sylvinsäure sehr ähnlich ist und im Vacuum destillirt in letztere übergeht. Die Pimarsäure scheint aus 3 isomeren Säuren zu bestehen (B. **19**, 2167).

Gummilack, aus ostindischen Feigenbäumen gewonnen, bildet geschmolzen den Schellack, welcher zur Bereitung von Siegellack und Firnissen dient.

Ein fossiles Harz ist der an der Ostseeküste vorkommende Bernstein, der aus Bernsteinsäure, zwei Harzsäuren und einem flüchtigen Oele besteht. Nach dem Schmelzen ist er in Alkohol und Terpentinöl leicht löslich und dient dann zur Bereitung von Firnissen.

Zu den sog. Gummi- oder Schleimharzen, welche mit Pflanzenschleimen und Gummi gemengt im Milchsafte von Pflanzen vorkommen, gehören Gummigut, Euphorbium, Asa foetida, ferner Kautschuk und Guttapercha (B. **38**, 3985).

Kautschuk ist seiner mannigfachen Verwendbarkeit halber besonders wichtig. Er wird aus tropischen Euphorbiaceen, Apocyneen u. a. m. gewonnen; in Brasilien wird aus *Siphonia elastica*, in Indien aus *Ficus elastica* u. a. Ficusarten Kautschuk bereitet. Der frischen Kautschukmilch kann das kautschukbildende Product durch Extraction mit Aether als flüssiges Oel entzogen werden, welches durch Licht, Feuchtigkeit oder Spuren von Säuren alsbald zu Kautschuk polymerisirt wird (B. **36**, 3108). Der gereinigte Kautschuk ist nach der Formel $(C_5H_8)_x$ zusammengesetzt, ist leicht löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Durch Einwirkung von Ozon in Chloroformlösung geht er in ein syrupöses Diozonid $C_{10}H_{16}O_6$ über, das durch Wasser glatt in zwei Molecüle Laevulinaldehyd zerfällt (Harries, B. **38**, 1195). Der Kautschuk ist daher sehr wahrscheinlich als ein polymeres 1,5-Dimethyloctadien-1,5 zu betrachten: $\left[\begin{array}{l} CH_3C \quad CH_2.CH_2.CH \\ \quad \ddot{C}H.CH_2.CH_2.\ddot{C}CH_3 \end{array}\right]_x$. Seiner ungesättigten Natur entsprechend absorbirt er leicht Sauerstoff, Halogene und Salpetrigsäuregas. Durch längeres Behandeln einer Benzollösung von Kautschuk mit N_2O_3 entsteht das gelbe, krystallinische Nitrosit $(C_{10}H_{15}N_3O_7)_2$, Zersetzungsp. 158—162°, dessen Bildung zur quantitativen Bestimmung von Kautschuk in Gemengen dienen kann. Bei der Destillation liefert der Kautschuk neben höhermolecularen Kohlenwasserstoffen Isopren C_5H_8 (S. 467), das sich unter verschiedenen Bedingungen z. B. beim einfachen Erhitzen in geschlossenen Gefässen z. T. wieder zu Kautschuk polymerisirt (B. **33**, 779; **36**, 1937; A. **383**, 184):

$$\begin{array}{l} CH_3C—CH_2.CH_2.CH \\ \quad \Vert \qquad\qquad\qquad \Vert \\ \quad CH.CH_2.CH_2.CCH_3 \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{l} CH_3.C—CH:CH_2 \qquad CH_2 \\ \qquad \Vert \qquad\quad + \qquad\quad \Vert \\ \qquad CH_2 \quad CH_2:CH.C.CH_3. \end{array}$$

Letztere Reaction verspricht für die künstliche Darstellung des Kautschuks von grosser technischer Bedeutung zu werden.

Der Kautschuk vermag Schwefel aufzunehmen, wenn man ihn mit Schwefel durchknetet oder mit einem Gemisch von S_2Cl_2 und CS_2 behandelt (B. **27**, R. 204, 521, 601, 609, 701, 816; **29**, R. 136; A. **362**, 133; C. 1910 I, 2091). Man erhält so den vulkanisirten Kautschuk, der innerhalb weiter Temperaturgrenzen elastisch bleibt.

C. Mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe.

A. Phenylbenzole und Polyphenylfettkohlenwasserstoffe.

In ähnlicher Weise, wie man Alkylgruppen miteinander vereinigen oder sie in Benzol und seine Homologen einführen kann, lassen sich auch die Benzolwasserstoffatome durch Phenyl-, Tolyl-, Benzylgruppen und andere Kohlenwasserstoffreste ersetzen. Es entstehen 1. die Phenylbenzole, bei denen die Benzolkerne unmittelbar miteinander verbunden sind:

$C_6H_5.C_6H_5$	$C_6H_5.C_6H_4CH_3$	$C_6H_4(C_6H_5)_2$	$C_6H_3(C_6H_5)_3$
Diphenyl	Phenyltolyl	Diphenylbenzole	Triphenylbenzole.

2. Die Polyphenylparaffine, -olefine, -acetylene, bei denen die Benzolreste durch Reste von Fettkohlenwasserstoffen zusammengehalten werden:

$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!CH_2$	$(C_6H_5)_3.CH$	$(C_6H_5)_4C$	$\begin{matrix}C_6H_5.CH_2\\\vert\\C_6H_5.CH_2\end{matrix}$	$\begin{matrix}C_6H_5.CH\\\Vert\\C_6H_5.CH\end{matrix}$	$\begin{matrix}C_6H_5.C\\\vert\vert\vert\\C_6H_5.C\end{matrix}$	u. a. m.
Diphenylmethan	Triphenylmethan	Tetraphenylmethan	Dibenzyl	Stilben	Tolan.	

An diese Gruppen reihen sich B. die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit condensirten Kernen.

I. Phenylbenzolgruppe.

I A. Diphenylgruppe. Der Grundkohlenwasserstoff dieser Gruppe ist das Diphenyl oder Phenylbenzol.

Diphenyl, *Phenylbenzol, Biphenyl* $C_6H_5.C_6H_5$, F. 71°, Kp. 254°, findet sich in geringer Menge im Steinkohlentheer. Es entsteht 1. aus Benzol beim Leiten durch glühende Röhren (Berthelot, Z. f. Ch. 1866, 707; B. **9**, 547; A. **230**, 5), 2. aus Brombenzol in Aether oder Benzol mit Natrium neben höher condensirten Kohlenwasserstoffen (Fittig, (A. **121**, 363; B. **29**, 115), oder besser aus Jodbenzol und Kupferpulver durch Erhitzen auf 230° (A. **332**, 40), 3. aus Diazobenzolchlorid a) mit Benzol und Aluminiumchlorid, b) mit $SnCl_2$, c) aus Diazobenzolsulfat mit Alkohol und Cu-Pulver, d) aus Diazobenzolsulfat und erwärmtem Benzol (B. **23**, 1226; **26**, 1997).

Durch CrO_3 wird es in Eisessiglösung zu Benzoësäure oxydirt, mit Natrium im Amylalkohol zu **Tetrahydrodiphenyl** $C_{12}H_{14}$, Kp. 245°, reducirt, dessen Dibromid durch alkohol. Kali in **Dihydrodiphenyl** $C_{12}H_{12}$, Kp. 248°, umgewandelt wird (B. **21**, 846); ein Dihydrodiphenyl, F. 66°, wird aus dem Phenyldihydroresorcin gewonnen (S. 431), durch Verwandlung dieses Diketons in den entsprechenden zweiwertigen Alkohol und Abspaltung von $2H_2O$ aus dem letzteren mittelst Phosphorpentoxyd (A. **289**, 168). **Hexahydrodiphenyl,** *Phenylcyclohexan* $C_6H_5.C_6H_{11}$, F. 7°, Kp. 239°, durch Synthese aus Benzol und Chlorcyclohexan oder Cyclohexylchlorid mit Aluminiumchlorid (C. 1907 I, 1745). **Perhydrodiphenyl, Dicyclohexyl** $C_6H_{11}.C_6H_{11}$, Kp. 235°, durch Reduction von Diphenyl mit Wasserstoff und Ni unter Druck (C. 1907 II, 2036), oder von Cyclohexylcyclohexanol (s. u.) mit HJ, sowie synthetisch aus Jodcyclohexan mit Natrium (B. **40**, 70).

Mit Methylenchlorid und Aluminiumchlorid entsteht aus Diphenyl: Fluoren (B. **19**, R. 672).

Alkylirte Diphenyle wurden erhalten: 1. aus ihren Amidoverbindungen mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung (B. **17**, 468; **21**, 1096); 2. aus gebromten Alkylbenzolen mit Natrium; als Nebenproducte entstehen bei diesen Reactionen Substanzen der Diphenylmethan- und Dibenzylreihe (B. **4**, 396; **32**, 1056; **33**, 334); 3. aus Jodalkylbenzolen durch Erhitzen mit Kupferpulver (A. **332**, 38; C. 1910 I, 1974); 4. aus Diphenyl, Chloralkyl oder Aethylen und Aluminiumchlorid (B. **20**, R. 218); 5. aus aromatischen Diazochloriden, s. S. 132. Die Stellung der Alkylreste wird durch Oxydation ermittelt, wenn sie nicht durch die Constitution des Generatoren gegeben ist.

m-Phenyltolyl, m-*Methyldiphenyl* . . .		Kp. 272—277⁰.
p-Phenyltolyl	F. +3⁰	» 263—267⁰ (B. **26**, 1996).
m-Aethyldiphenyl		» 283⁰.
o_2-**Ditolyl**	F. 17,8⁰	» 258⁰.
m_2-**Ditolyl**, m,m-*Dimethyldiphenyl*		» 286⁰ (B. **25**, 1032).
o,m-**Ditolyl**.		» 286⁰.
p_2-**Ditolyl**.	F. 122⁰	» 295⁰ (A. **332**, 44).

Hydrirte Abkömmlinge der Diphenylreihe werden auf synthetischem Wege nach der S. 442 für die Bildung der Cyclohexenone angegebenen Methode gewonnen, z. B.: **Phenylmethylcyclohexenon** $C_6H_5.CH\langle{}^{CH_2—CO——}_{CH_2—C(CH_3)}\rangle CH$, F. 36⁰, entsteht aus Benzylidenbisacetessigester, giebt durch Reduction: **Phenylmethylcyclohexanol** $C_6H_5.C_6H_9(CH_3)(OH)$, $Kp._{20}$ 177⁰, welches durch Abspaltung von H_2O in **Phenylmethylcyclohexen** $C_6H_5.C_6H_8(CH_3)$, $Kp._{17}$ 129⁰, übergeht (A. **303**, 259); s. a. Phenyldihydroresorcin. **Cyclohexyl**-2-**cyclohexanol** $C_6H_{11}.C_6H_{10}OH$, F. 31⁰, Kp. 270⁰, durch Reduction von Cyclohexylidencyclohexanon (S. 439) (B. **40**, 70).

Substitutionsproducte des Diphenyls. Von jedem Monosubstitutionsproduct des Diphenyls lässt die Theorie drei Isomere voraussehen. Cl, Br, NO_2, SO_3H treten vorzugsweise in p-Stellung zur Bindungsstelle der beiden Benzolreste. Neben den p- und p_2-Derivaten entstehen o,o- und o,p-Derivate. Die p_2-Derivate mit zwei verschiedenen Substituenten, wie p-Brom-p-Nitrodiphenyl geben bei der Oxydation sowohl p-Brom- als p-Nitrobenzoësäure (s. Benzidin). Aus den Amidodiphenylen, besonders dem Benzidin oder p_2-Diamidodiphenyl und aus den Diphenylsulfosäuren kann man ganz wie bei den entsprechenden Benzolderivaten zahlreiche Abkömmlinge des Diphenyls bereiten.

Bemerkenswert ist, dass o_2-Disubstitutionsproducte bekannt sind, bei denen ein zweiwertiges Atom, O und S, oder eine zweiwertige Atomgruppe: NH, CH_2, CO, zwei in o-Stellung zu der Bindungsstelle der beiden Benzolreste stehende Wasserstoffatome ersetzt.

Von den Hauptvertretern solcher Diphenylenverbindungen:

$\begin{matrix}C_6H_4\\ \vert\\ C_6H_4\end{matrix}\rangle O$	$\begin{matrix}C_6H_4\\ \vert\\ C_6H_4\end{matrix}\rangle S$	$\begin{matrix}C_6H_4\\ \vert\\ C_6H_4\end{matrix}\rangle NH$	$\begin{matrix}C_6H_4\\ \vert\\ C_6H_4\end{matrix}\rangle CH_2$	$\begin{matrix}C_6H_4\\ \vert\\ C_6H_4\end{matrix}\rangle CO$
Diphenylenoxyd	Diphenylensulfid	Carbazol	Fluoren	Fluorenon.

werden die drei ersteren bei den heterocyclischen Verbindungen abgehandelt im Anschluss an Furfuran, Thiophen und Pyrrol, von denen sie ebenfalls abgeleitet werden können. Sie entstehen durch Pyrocondensation aus Phenylaether, Phenylsulfid und Diphenylamin.

Halogendiphenyle. o- und p-**Chlordiphenyl**, F. 34°, Kp. 267°, und F. 75°, Kp. 282°. o- und p-**Bromdiphenyl**, flüssig, Kp. 297°, und F. 89°, Kp. 310°. p-**Joddiphenyl**, F. 111°. p_2-**Difluor-**, p_2-**Dichlor-**, p_2-**Dibrom-** und p_2-**Dijoddiphenyl**, F. 87°, 148°, 164° und 202° (A. **207**, 333; B. **30**, 2800). o_2-**Dijoddiphenyl**, F. 108°, liefert mit Chlor das **Diphenyldijodidtetrachlorid** $Cl_2JC_6H_4.C_6H_4JCl_2$, F. 130—135°, aus dem das o_2-Dijodoso- und o_2-Dijododiphenyl erhalten wird. Letzteres geht durch Einwirkung von Jodkalium in das **Diphenylenjodoniumjodid** $\begin{matrix}C_6H_4\\ \dot{C}_6H_4\end{matrix}\!\!>J.J$, F. 211°, über, das auch neben o_2-Dijoddiphenyl aus der Tetrazoverbindung des o_2-Diamidodiphenyls entsteht, und beim Erhitzen in das isomere o_2-Dijoddiphenyl umgelagert wird (C. 1909 I, 374). Ueber Abkömmlinge des p_2-Dijoddiphenyls mit mehrwertigem Jod s. B. **42**, 3826.

Perchlordiphenyl $C_{12}Cl_{10}$ schmilzt noch nicht bei 270°. Es entsteht häufig bei Perchlorirungsreactionen (B. **16**, 2881).

Nitrodiphenyle. Durch Nitrirung von Diphenyl werden o- und p-Nitro-, sowie p_2- und o,p-Dinitrodiphenyl erhalten. Symmetrische Di- und Polynitrodiphenyle können leicht aus o- und p-Halogennitrobenzolen, sowie auch aus m-Jodnitrobenzolen durch Erhitzen mit Kupferpulver dargestellt werden (B. **34**, 2174), sie entstehen ferner bei der Zersetzung von Diazoniumsalzen der Nitraniline mittelst salzsaurer oder ammoniakalischer Kupferoxydullösungen (B. **34**, 3802; **38**, 725; A. **320**, 123). o_2- und m_2-Dinitrodiphenyl gewinnt man auch vom Benzidin (B. **20**, 1028) ausgehend.

o-, m- und p-**Nitrodiphenyl**, F. 37°, 58° und 113°.

o_2-, m_2-, p_2 und o,p-**Dinitrodiphenyl**, F. 124°, 197°, 233° und 93°; p_2- und o,p-Dinitrodiphenyl wurden auch aus Isodiazonitrobenzolnatrium und Nitrobenzol erhalten (B. **29**, 165). o_2-p_2- und m_2-p_2-**Tetranitrodiphenyl**, F. 163° und 186°, aus 1,2,4-Chlordinitro- bez. 1,3,4-Joddinitrobenzol mit Cu-Pulver. $o_2o_2p_2$-**Hexanitrodiphenyl**, F. 238°, aus Pikrylchlorid (S. 74) mit Cu-Pulver.

p-**Brom-p-nitrodiphenyl**, F. 173° (A. **174**, 218).

p_2-**Dichlor-o_2-dinitrodiphenyl**, F. 136°, aus 2,5-Dichlornitrobenzol oder 4,2-Chlornitranilin.

Die o_2-Dinitrodiphenyle werden durch Na-Amalgam in Alkohol, durch Schwefelnatrium und Zinnchlorür mit Salzsäure oder durch Electrolyse in der Weise reducirt, dass zunächst cycl. Azoxyverbindungen, Phenazonoxyde und weiterhin cyclische Azoverbindungen, Phenazone, entstehen (B. **37**, 23), Verbindungen, welche bei den Orthodiazinen (s. heterocyclische Substanzen) ausführlicher abgehandelt werden:

$$\begin{matrix}C_6H_4-NO_2\\ \dot{C}_6H_4-NO_2\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}C_6H_4-N\\ \dot{C}_6H_4-\dot{N}\end{matrix}\!\!>O \longrightarrow \begin{matrix}C_6H_4-N\\ \dot{C}_6H_4-\ddot{N}\end{matrix}.$$

Amidodiphenyle und **Amidoditolyle** kann man durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindungen bereiten. Von hervorragender technischer Bedeutung ist die Bildung von p_2-Diamidodiphenyl durch Umlagerung des mit ihm isomeren Hydrazobenzols (S. 147), da das p_2-Diamidodiphenyl oder Benzidin ein Ausgangsmaterial zur Herstellung substantiver Baumwollfarbstoffe ist, also von Farbstoffen, die sich mit der Baumwollfaser unmittelbar ohne Hilfe von Beizen verbinden.

o-**Amidodiphenyl**, F. 45°, entsteht auch aus o-Phenylbenzoësäureamid mit Brom und Aetznatron (A. **279**, 266; B. **25**, 1974). Es giebt beim Leiten über erhitzten Kalk: *Carbazol*. m-**Amidodiphenyl**, F. 30° (B. **37**, 882).

p-**Amidodiphenyl**, *Xenylamin*, F. 51°, Kp. 322° (A. **260**, 233). p_2-**Nitroamidodiphenyl**, F. 198°, aus p_2-Dinitrodiphenyl.

o_2-**Diamidodiphenyl**, F. 81°, und m_2-**Diamidodiphenyl** wurden durch Reduction von o_2- und m_2-Dinitrodiphenyl erhalten. Erhitzt man o_2-Diamidodiphenyl mit conc. Schwefelsäure, so geht es in *Carbazol* über. Sein Tetrazochlorid liefert mit Kaliumsulfhydrat: *Carbazol*, beim Erwärmen der wässerigen Lösung: *Diphenylenoxyd* (B. **26**, 1703). Durch Reduction der Tetrazoverbindung des o_2-Diamidodiphenyls erhält man **Diphenylen-o_2-dihydrazin** $\begin{matrix} C_6H_4[2]NHNH_2 \\ C_6H_4[2']NHNH_2 \end{matrix}$, F. 110° (B. **29**, 2270); beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° wird dieses glatt in Salmiak und Phenazon (S. 530) gespalten.

Benzidin, p_2-*Diamidodiphenyl*, F. 122° (1845 Zinin), entsteht durch Reduction von p_2-Dinitro- und p_2-Nitroamidodiphenyl. Technisch gewinnt man es durch Reduction von Azobenzol in saurer Lösung, wobei das zunächst gebildete Hydrazobenzol in Benzidin und in Diphenylin oder o,p-Diamidodiphenyl übergeht, eine merkwürdige Reaction, die schon bei dem Hydrazobenzol (S. 147) erörtert wurde (A. **207**, 330).

Mit Hilfe des in Wasser fast unlöslichen Sulfates lässt sich das Benzidin von Diphenylin trennen. Beim Behandeln mit conc. Schwefelsäure und Salpetersäure treten eine oder zwei NO_2-Gruppen in m-Stellung zu den Amidogruppen des Benzidins. Es entsteht o-Nitro-p_2-diamidodiphenyl und o_2-Dinitro-p_2-diamidodiphenyl (B. **23**, 794). Nitrirt man Diacetbenzidin, so entsteht m_2-Dinitro-p_2-diacetamidodiphenyl. Durch Chlor und Brom werden die vier Wasserstoffatome in o-Stellung zu den Amidogruppen substituirt (A. **363**, 332). Durch Oxydation mit Bleisuperoxyd in indifferenten Lösungsmitteln geht das Benzidin unter Zwischenbildung des unbeständigen p,p'-Diphenochinondiimins (vgl. S. 535) in das p,p'-Diamidoazodiphenyl (S. 532) über (vgl. die analoge Umwandlung von o-Phenylendiamin in o_2-Diamidoazobenzol S. 145) (B. **39**, 3474). Dagegen wird das Benzidin in saurer Lösung durch Permanganat, Eisenchlorid, Ferricyankalium, Chromsäure etc. zu einem blauen Farbstoff oxydirt, der wahrscheinlich zur Klasse der Chinhydrone gehört, und den Wurster'schen Salzen (S. 230) analog gebaut ist (A. **363**, 324; B. **41**, 3248).

Constitution. Die p-Stellung beider Amidogruppen des Benzidins (1) folgt aus der Oxydation des p_2-Bromnitrodiphenyls zu p-Brom- und p-Nitrobenzoësäure (5, 6), denn das Benzidin (1) entsteht aus dem p_2-Dinitrodiphenyl (2), das sich in p_2-Amidonitrodiphenyl (3) und p_2-Bromnitrodiphenyl (4) umwandeln lässt (Gustav Schultz, A. **174**, 227):

$$\overset{(1)}{\begin{matrix} C_6H_4[4]NH_2 \\ C_6H_4[4]NH_2 \end{matrix}} \leftarrow \overset{(2)}{\begin{matrix} C_6H_4[4]NO_2 \\ C_6H_4[4]NO_2 \end{matrix}} \rightarrow \overset{(3)}{\begin{matrix} C_6H_4[4]NO_2 \\ C_6H_4[4]NH_2 \end{matrix}} \rightarrow \overset{(4)}{\begin{matrix} C_6H_4[4]NO_2 \\ C_6H_4[4]Br \end{matrix}} - \begin{cases} \rightarrow \begin{matrix} C_6H_4[4]NO_2 \\ CO_2H \end{matrix} & (5) \\ \rightarrow \begin{matrix} CO_2H \\ C_6H_4[4]Br \end{matrix} & (6) \end{cases}$$

Die Constitution des Benzidins bildet die Grundlage für einen der Beweise für die Constitution der Diphensäure (S. 537), also auch des mit dem Anthracen isomeren Phenanthrens.

Benzidinsulfat, silberglänzende, kleine Schuppen; Darstellung s. B. **26**, R. 321. Es geht mit conc. SO_4H_2 erhitzt in Benzidinsulfon $\begin{matrix} C_6H_3(NH_2) \\ C_6H_3(NH_2) \end{matrix}\!>\!SO_2$ über (B. **22**, 2467). **Diacetbenzidin**, F. 317°. **Thionylbenzidin** $(C_6H_4.N:SO)_2$ (B. **24**, 753). **Di-(o-nitrobenzyl-)benzidin**, F. 227° u. Z. (B. **29**, 1450).

o_2-o'_2-**Tetrachlor- und -Tetrabrombenzidin**, F. 227° und 288°, s. o.

o-**Nitro-p_2-diamidodiphenyl**, m-*Nitrobenzidin*, F. 143° (B. **23**, 796), s. Benzidin.

N,N-**Dimethylbenzidin** $CH_3NHC_6H_4.C_6H_4NHCH_3$, F. 75° s. B. **37**, 3771. Verhalten gegen Oxydationsmittel s. B. **41**, 3250.

Tetramethylbenzidin $(CH_3)_2NC_6H_4.C_6H_4N(CH_3)_2$, F. 197°, auch aus Dimethylanilin durch Oxydation mit conc. Schwefelsäure bei 190—200° (B. **37**, 29). N,N_1-**Diphenylbenzidin** $C_6H_5NHC_6H_4.C_6H_4NHC_6H_5$, F. 242°, bildet sich bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Diphenylamin (B. **38**, 3575).

o_2-**Dinitro-p_2-diamidodiphenyl**, m-*Dinitrobenzidin*, F. 214° (B. **23**, 795). o_2-**Dinitro-tetramethyl-** und **-tetraaethylbenzidin**, rote Nadeln, F. 229° und 132° (B. **37**, 29, 34). 3_2-**Dinitro-4_2-diacetdiamidodiphenyl** schmilzt oberhalb 300° und giebt mit Kalilauge: 3_2-**Dinitro-4_2-diamidodiphenyl**, o-*Dinitrobenzidin*, F. 220° (B. **5**, 237; **20**, 1024). 5_2-**Dinitro-2_2-diamidodiphenyl** (B. **25**, 128).

o,p'-**Diamidodiphenyl**, *Diphenylin*, F. 45°, Kp. 362°. Bildung s. Benzidin (A. **207**, 348; B. **22**, 3011). o,p_2-**Triamidodiphenyl**, m-*Amidobenzidin* (B. **23**, 797). o_2,p_2-**Tetraamidodiphenyl**, m_2-*Diamidobenzidin*, F. 165°, entsteht aus o_2-Dinitro-p_2-diamidodiphenyl (s. Benzidin) oder aus m_2-Diamidohydrazobenzol (J. pr. Ch. [2] **66**, 561) und geht durch Abspaltung von NH_3 in p_2-Diamidocarbazol über.

Di-p-phenylendiamin $(NH_2)_2[2,5]C_6H_3.C_6H_3[2,5](NH_2)_2$, F. 168°, geht mit Salzsäure auf 180° erhitzt in 5_2-Diamidocarbazol über (B. **25**, 131).

Diamidodixenylamin $NH(C_6H_4.C_6H_4.NH_2)_2$, F. 221°, wird durch Erhitzen von Benzidin mit salzsaurem Benzidin erhalten (J. pr. Ch. [2] **61**. 103).

Homologe Benzidine. p_2-**Diamidophenyl-m-tolyl**, o-*Methylbenzidin* $NH_2C_6H_4.C_6H_3(CH_3)NH_2$, F. 90°, wurde von Nitrobenzol und o-Nitrotoluol ausgehend erhalten (B. **23**, 3222).

o-**Tolidin**, p_2-**Diamido-m_2-dimethyldiphenyl**, F. 128° (B. **20**, 2017; **23**, 3252; A. **352**, 111), aus o-Hydrazotoluol (S. 147).

m-**Tolidin**, p_2-**Diamido-o_2-dimethyldiphenyl**, F. 109°, aus m-Hydrazotoluol (S. 147), daneben entsteht das isomere Ditolylin (B. **23**, 3252).

Während o- und m-Hydrazotoluol die *Benzidinumlagerung* mit Säuren erleiden, findet unter diesen Bedingungen bei p-Hydrazotoluol die *Semidinumlagerung* statt (S. 148).

p_2-**Diamido-m_2-diaethyldiphenyl** aus o-Nitroaethylbenzol (J. pr. Ch. [2] **66**, 153).

Diazoamido- und **Azoverbindungen des Diphenyls.** Das durch Diazotiren von Benzidin in salzsaurer Lösung entstehende Diphenyltetrazochlorid vereinigt sich mit 2 Mol. Anilin zum

Diphenylbisdiazoamidobenzol $C_6H_5NH.N:NC_6H_4.C_6H_4N:N.NHC_6H_5$, gelbrote Krystalle, F. 180°, das auch aus Benzidin und Diazobenzolchlorid erhalten wird. Beim Erhitzen mit Anilin und Anilinchlorhydrat lagert es sich in das isomere **Diphenyldisazoamidobenzol** $NH_2C_6H_4N:NC_6H_4.C_6H_4N:NC_6H_4NH_2$, F. 159°, um (C. 1906 I, 1254).

p,p'-**Diamidoazobiphenyl** $NH_2[4]C_6H_4.C_6H_4N:NC_6H_4.C_6H_4[4]NH_2$, F. 287°, entsteht durch Oxydation von Benzidin mit PbO_2 (S. 531), sowie aus p,p'-Amidonitrodiphenyl durch Reduction mit Zinkstaub und NaOH und Oxydation der erhaltenen Hydrazoverbindung (B. **39**, 3479).

Benzidinazofarbstoffe. Von hervorragender technischer Bedeutung sind die Umsetzungsproducte des Diazochlorides aus Benzidin mit Amidosulfosäuren, Phenolcarbonsäuren und Phenolsulfosäuren, die sich mit der Baumwollfaser unmittelbar verbinden (Griess, B. **22**, 2469). Man stellt die betreffenden Farbstoffe in Form ihrer Natriumsalze dar, indem man die

wässerige Lösung des Tetrazochlorides in die wässerige Lösung von 2 Mol. des Natriumsalzes des anderen Paarlings einfliessen lässt und die freiwerdende Salzsäure mit Natriumcarbonat, Natriumacetat oder Ammoniak neutralisirt:

$$\begin{matrix} C_6H_4.N_2.Cl \\ \dot{C}_6H_4.N_2.Cl \end{matrix} + \begin{matrix} C_6H_4(OH)CO_2Na \\ C_6H_4(OH)CO_2Na \end{matrix} + CO_3Na_2 = \begin{matrix} C_6H_4N:N.C_6H_3(OH).CO_2Na \\ \dot{C}_6H_4N:N.C_6H_3(OH).CO_2Na \end{matrix} + 2NaCl + CO_2 + H_2O.$$

Das auch in festem Zustande bequem darstellbare Diphenyltetrazochlorid ist mit der einen seiner Diazogruppen leichter reactionsfähig als mit der zweiten (vgl. B. **30**, 2800; **31**, 482), man kann daher schrittweise die Natriumsalze zweier verschiedener Paarlinge mit dem Tetrazochlorid in Reaction bringen und so gemischte Tetrazofarbstoffe bereiten (B. **19**, 1697, 1755; **20**, R. 273; **21**, R. 71).

Als Vertreter der Benzidinfarbstoffe seien erwähnt:

Chrysamin, *Flavophenin* $\begin{matrix} C_6H_4.N:N.C_6H_3(OH).CO_2Na \\ \dot{C}_6H_4.N:N.C_6H_3(OH).CO_2Na \end{matrix}$, aus Diphenyltetrazochlorid und salicylsaurem Natrium (Gleichung s. o.) (B. **22**, 2459).

Congogelb $\begin{matrix} C_6H_4.N:N.C_6H_3(NH_2).SO_3Na \\ \dot{C}_6H_4.N:N.C_6H_4.OH \end{matrix}$, aus Diphenyltetrazochlorid und Phenol und Sulfanilsäure. Beides gelbe Baumwollfarbstoffe.

Der erste in den Handel gebrachte rote Farbstoff ist das »*Congo*«, das aus Diphenyltetrazochlorid und naphtionsaurem Natrium entsteht und später bei den Naphtalinazofarbstoffen aufgeführt wird. Besonders wertvoll erwiesen sich die β-Naphtylaminsulfosäuren für die Bereitung substantiver Baumwollfarben.

Aehnliche substantive Farbstoffe, wie Benzidin, geben p_2-Amidomethyldiphenyl, o-Methylbenzidin, o- und m-Tolidin, Dianisidin (S. 534), Thiobenzidin, Thiotolidin (B. **20**, R. 272), p_2-Diamidobenzophenon (S. 548), p_2-Diamidostilben (S. 586) (B. **21**, R. 383).

Von den *substituirten* Benzidinen: Nitro- und Sulfobenzidinen, Tolidinen gilt *als Regel*, dass sie in der Metastellung zur Amidgruppe substituirten: *inactive oder nur sehr geschwächte substantive* Azofarbstoffe geben; eine Ausnahme bilden Diamidodiphenylenoxyd (B. **23**, R. 442), Benzidinsulfon (S. 531) und Diamidocarbazol (s. d.), welche eine dritte ringförmige Kette enthalten (B. **23**, 3252, 3268; **24**, 1958).

Bemerkenswert ist, dass das Benzidinchlorhydrat selbst sich mit der Baumwolle verbindet, die Baumwolle beizt. Man ist demnach in der Lage, die Benzidinfarbstoffe auf der Faser zu erzeugen (B. **19**, 2014).

Die halbseitige Diazotirung des Benzidins wird durch Einwirkung eines p-Tetrazodiphenylsalzes auf die wässerige Lösung eines Benzidinsalzes erreicht (B. **27**, 2627); vgl. Wanderungen der Diazogruppe S. 123. Lässt man die Bisdiazoverbindung des Benzidins auf Acetessigester einwirken, so entstehen mit 1 Mol. des Esters: **Cycloformazylcarbonsäureester** $COOC_2H_5.C\begin{matrix} \diagup N.NH-C_6H_4 \\ \diagdown N:N-\dot{C}_6H_4 \end{matrix}$, rotbraunes, schwer schmelzbares Pulver (vgl. Formazylcarbonsäure S. 166), mit 2 Mol. des Esters: **Bisacetylglyoxylsäureesterphenylhydrazon** $[CH_3COC(CO_2C_2H_5):NNHC_6H_4-]_2$. F. 198° (A. **295**, 332; vgl. C. 1899 I, 563). Aehnliche Verbindungen mit Malon- und Cyanessigester s. C. 1902 I, 721, 1205.

p-**Hydrazinodiphenyl** $C_6H_5.C_6H_4[4]NH.NH_2$ (B. **27**, 3105). p_2-**Dihydrazinodiphenyl** $(C_6H_4.NHNH_2)_2$, F. 167° u. Z., giebt mit Formaldehyd ein characteristisches Hydrazon (B. **32**, 1961); s. a. Diphenylen-o_2-dihydrazin S. 531.

Biphenylsulfosäuren. Beim Erwärmen von Biphenyl mit Schwefelsäure entsteht zunächst **Biphenyl-p-sulfosäure**, Chlorid, F. 115°, Amid,

F. 229°, dann **Biphenyl-p_2-disulfosäure**, F. 72°, Chlorid, F. 203° (B. **13**, 288). Erhitzt man das biphenyl-p-sulfosaure Kalium, so verwandelt es sich in Biphenyl und biphenyl-p_2-disulfosaures Kalium. **Biphenyl-o_2-disulfosäure** entsteht aus Benzidin-o_2-disulfosäure (A. **261**, 310).

Biphenylensultam $\begin{matrix}C_6H_4[2]NH\\ \dot{C}_6H_4[2]\dot{S}O_2\end{matrix}$, F. 196°, farblose Krystalle von stark saurem Character, bildet sich aus der Diazoverbindung des o-Amidobenzolsulfanilids beim Erhitzen in saurer Lösung (B. **43**, 2694).

Benzidinsulfosäuren: 4_2-**Diamido-biphenyl-2_2-disulfosäure** entsteht aus m-Hydrazobenzolsulfosäure (A. **261**, 310; **268**, 130; J. pr. Ch. [2] **66**, 558), giebt beim Schmelzen mit Kali: 4_2-Diamidodiphenylenoxyd.

4_2-**Diamido-biphenyl-3_2-disulfosäure** entsteht durch Erhitzen von Benzidin mit gewöhnlicher Schwefelsäure auf 210° (B. **22**, 2466; **39**, 3341).

o-Tolidindisulfosäure, *4_2-Diamido-5_2-dimethylbiphenyl-2_2-disulfosäure* (A. **270**, 359).

4_2-**Dihydrazino-biphenyl-2_2-disulfosäure** $[C_6H_3(N_2H_3)SO_3H]_2$ s. A. **261**, 323.

Oxybiphenyle entstehen nach ähnlichen Methoden aus Biphenylderivaten, wie die Phenole selbst aus Benzolderivaten, aber auch durch Oxydation von einkernigen Phenolen z. B. beim Schmelzen mit Kalihydrat (B. **27**, 2107).

Monoxybiphenyle. p-**Oxybiphenyl** $C_6H_5.C_6H_4[4]OH$, F. 165°, Kp. 306°, entsteht aus Diazobenzolchlorid und Phenol (B. **23**, 3708).

Dioxybiphenyle. o_2-**Dioxybiphenyl**, *o_2-Biphenol*, F. 109°, Kp. 326°, entsteht aus Biphenyl-o_2-disulfosäure (A. **261**, 332) und aus Diphenylenoxyd (Steinkohlentheer) durch Schmelzen mit Kali (B. **34**, 1662). Durch Schmelzen mit Chlorzink geht es glatt wieder in Diphenylenoxyd über. Sein Dimethylaether, F. 155°, Kp. 308°, entsteht auch aus o-Jodanisol mit Natrium oder Kupferpulver. Mit Aethylenbromid wird ein Aethylenaether, F. 98°, erhalten (B. **35**, 302). m-**Biphenol**, F. 123,5°, aus o-*Dianisidin* und aus m_2-Diamidobiphenyl (B. **27**, 2107). p_2-**Biphenol**, F. 272°, aus Benzidin, Biphenyl-p_2-disulfosäure, aus p_2-Diphenochinon (s. u.) durch Reduction und aus Phenol mit MnO_4K (B. **25**, R. 335). o,p-**Biphenol**, F. 160°, aus Diphenylin. 2,5-**Dioxydiphenyl**, *Phenylbenzohydrochinon* $(HO)_2[2,5]C_6H_3C_6H_5$, F. 97°, entsteht durch Reduction von Phenylbenzochinon (s. u.) m_2,m'_2-**Tetramethyl-p_2-dioxydiphenol** $OH[4](CH_3)_2[3,3']C_6H_2.C_6H_2[3,3'](CH_3)_2[4]OH$, F. 221°, aus dem Tetramethyldiphenochinon (s. u.).

Tetraoxybiphenyle. **Bibrenzcatechin** $(HO)_2.C_6H_3.C_6H_3(OH)_2$, F. 84°, **Biresorcin**, F. 310°, **Bihydrochinon**, F. 237°, entstehen aus den drei Dioxybenzolen beim Schmelzen mit Natron (B. **11**, 1336; **12**, 503; **18**, R. 23).

Hexaoxybiphenyle. **Hexaoxybiphenyl** $(HO)_3C_6H_2.C_6H_2(OH_3)$ entsteht aus Pyrogallol in Barytlösung durch Luftoxydation (B. **35**, 2954). Ein isomeres Hexaoxybiphenyl wurde aus dessen Tetramethylaether, dem **Hydrocoerulignon** $C_{16}H_{18}O_6$, F. 190°, durch Erhitzen mit conc. Salzsäure gewonnen (B. **11**, 797). 3,4,5,3',4',5'-**Hexamethoxybiphenyl**, F. 126° und 2,3,4,2',3',4'-**Hexamethoxybiphenyl**, F. 123°, aus 5- bez. 4-Jodpyrogalloltrimethylaether mit Kupferpulver (A. **340**, 230).

Amidooxybiphenyle entstehen aus Oxybiphenylen (B. **22**, 335) und aus Alkylaethern von Oxyazoverbindungen mit freien p-Stellungen durch Benzidinumlagerung (B. **23**, 3256). Für die Theerfarbentechnik sind das **o-Dianisidin** oder 4_2-**Diamido-3_2-dimethoxybiphenyl** aus o-Nitroanisol und das **Aethoxybenzidin** wertvoll, deren Diazosalze mit Amidonaphtalinsulfosäure, Naphtolsulfosäure und Amidonaphtolsulfosäuren violette, blaue und schwarze

substantive Baumwollfarben liefern: *Azoviolett*, *Benzazurin*, *Diaminschwarz* u. a. m. (B. **22**, R. 372; **24**, R. 55, 56 u. a. O.)

2,5-**Amidooxydiphenyl** $C_6H_5.C_6H_3[2,5](OH)(NH_2)$, F. 199°, erhält man durch Reduction von 2,5-**Nitrosooxydiphenyl** $C_6H_5.C_6H_3[2,5](OH)(NO)$, das bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf p-Nitrosophenolnatrium (S. 129, 132, 196) entsteht. Letzteres geht durch Oxydation in das 2,5-**Nitrooxydiphenyl**, F. 126°, über, das auch synthetisch aus Benzylmethylketon $C_6H_5CH_2COCH_3$ und Nitromalonaldehyd $NO_2CH(CHO)_2$ (vgl. S. 43) gewonnen wird (C. 1905 I, 508).

Chinone der Diphenylreihe. **Phenylbenzochinon** $C_6H_5.C_6H_3O_2$, F. 114°, wurde durch Oxydation von 2,5-Amidooxydiphenyl (s. o.) oder von o-Amidodiphenyl mit MnO_2 und Schwefelsäure erhalten und giebt mit schwefliger Säure ein beständiges *Chinhydron*, das sich auch aus dem mit stärkeren Reductionsmitteln entstehenden 2,5-Dioxydiphenyl (s. o.) durch Oxydation an der Luft bildet (A. **312**, 211; B. **37**, 878).

Ein besonderes Interesse beanspruchen eine Reihe von Chinonverbindungen des Diphenyls, in denen die beiden Chinonsauerstoffatome verschiedenen Benzolringen angehören. Unter Zugrundelegung der Auffassung der Chinone als Carbonylverbindungen (S. 220), sind folgende drei Grundformen dieser sog. Zweikernchinone denkbar, die man als p,p'-, o,p'-, und o,o'-Diphenochinon unterscheidet:

OC⟨CH=CH / CH=CH⟩C:C⟨CH=CH / CH=CH⟩CO   CH⟨CH–CO / CH=CH⟩C:C⟨CH=CH / CH=CH⟩CO

CH⟨CH–CO / CH=CH⟩C:C⟨CO–CH / CH=CH⟩CH.

Von diesen konnte bisher nur das p,p'-Diphenochinon in freiem Zustande dargestellt werden, doch sind N-haltige Abkömmlinge (Chinonchlorimine) auch von den beiden anderen Formen bekannt (A. **368**, 271).

p,p'-**Diphenochinon** $O:C_6H_3:C_6H_3:O$, Zers.-P. 165°, entsteht durch Oxydation von p-Diphenol mit Silberoxyd oder Bleisuperoxyd in Benzol. Es krystallisirt in zwei Modificationen, harten, chromsäureähnlichen Spiessen und weichen, feinen Nadeln. In Bezug auf seine Oxydationswirkungen gleicht es dem p-Benzochinon, jedoch ist es im Gegensatz zu diesem geruchlos und nicht flüchtig. Durch Reductionsmittel wird es wieder zum p-Diphenol reducirt, mit dem es sich in molecularem Verhältnis zum **Diphenochinhydron**, dunkelgrüne Nadeln vom Zers.-P. 180°, vereinigt (B. **38**, 1232).

m_2,m_2'-**Tetramethyl**-p,p'-**diphenochinon** $O:C_6H_2(CH_3)_2:C_6H_2(CH_3)_2:O$, F. ca. 210°, rote Nadeln, bildet sich bei der Oxydation von vic-m-Xylenol mit Chromsäure. Es liefert bei der Reduction Tetramethyldioxybiphenyl (s. o.), mit dem es ein Chinhydron, F. 201°, stahlblaue Blättchen, bildet (B. **38**, 226).

Tetrachlor- und **Tetrabrom-p,p'-diphenochinon** sind durch Oxydation der entsprechenden p-Diphenolderivate mit rauchender NO_3H in Eisessig erhalten worden. Sie bilden unschmelzbare dunkelrote Krystalle mit blauem Oberflächenschimmer, die durch schweflige Säure zu den Ausgangssubstanzen reducirt werden (B. **13**, 224).

Als ein Tetramethoxy-p,p'-diphenochinon ist das **Coerulignon** oder **Cedriret** zu betrachten, das sich bei der fabrikmässigen Reinigung von rohem Holzessig mittelst chromsaurem Kali als violettes Pulver ausscheidet.

Es entsteht ferner aus dem im Buchenholztheer enthaltenen Dimethylpyrogallol (S. 216) durch Oxydation mit Kaliumchromat oder Eisenchlorid:

$$2HO\frac{OCH_3 \quad H}{OCH_3 \quad H}H \xrightarrow{-2H} O:\frac{OCH_3 \quad H}{OCH_3 \quad H}:\frac{H \quad OCH_3}{H \quad OCH_3}:O.$$

Das Coerulignon ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich; aus der Lösung in Phenol wird es durch Alkohol oder Aether in stahlblauen, feinen Nadeln gefällt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit schön kornblumenblauer Farbe; durch viel Wasser wird die Lösung anfangs rot gefärbt. Durch Reductionsmittel, Zinn und Salzsäure geht das Coerulignon in farbloses Hydrocoerulignon (S. 534) über, welches durch Oxydation wieder Coerulignon bildet. Mit primären aromatischen Aminen reagirt es unter Bildung blauer Farbstoffe, wahrscheinlich findet dabei Ersatz zweier Methoxylgruppen durch Aminreste statt (B. **30**, 235).

Einwirkung alkoholischer Salzsäure auf Coerulignon s. B. **31**, 615; vgl. auch A. **368**, 276.

Ein Abkömmling des p,p'-Diphenochinons ist wahrscheinlich auch das sog. **Tribromresochinon**, F. 214°, das sich aus Pentabromresorcin durch Erhitzen, oder durch Behandlung mit Silbernitratlösung unter Abspaltung von 2 Bromatomen bildet (B. **42**, 2814).

Aldehyde und Ketone der Diphenylreihe: o-**Phenylbenzaldehyd** $C_6H_5.C_6H_4[2]CHO$, $Kp._{21}$ 184°, entsteht bei der Destillation von o-phenylbenzoësaurem mit ameisensaurem Kalk. p-**Phenylbenzaldehyd**, F. 57°, $Kp._{11}$ 184°, wurde aus Diphenylglyoxylsäure $C_6H_5C_6H_4CO.COOH$, F. 170°, gewonnen, deren Ester man durch Condensation von Diphenyl und Aethoxalylchlorid mittelst Aluminiumchlorid erhält (C. 1897 II, 799; 1899 I, 424). 4,4'-**Diphenyldialdehyd** $CHO[4]C_6H_4.C_6H_4[4']CHO$, F. 145°; sein Dianil erhält man durch Erhitzen von p-Jodbenzylidenanilin mit Kupferpulver (A. **332**, 76). m-**Phenylacetophenon** $C_6H_5.C_6H_4[3]COCH_3$, F. 121°, aus Diphenyl, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (J. pr. Ch. [2] **81**, 394). **Nitrophenylbenzaldehyd** $NO_2C_6H_4.C_6H_4CHO$ und **Nitrophenylacetophenon** $NO_2C_6H_4.C_6H_4COCH_3$ entstehen aus Isodiazonitrobenzolnatrium mit Benzaldehyd bezw. Acetophenon bei Gegenwart von Acetylchlorid (B. **28**, 525). o,o'-**Diacetyldiphenyl** $CH_3CO[2]C_6H_4.C_6H_4[2]COCH_3$, F. 84° s. A. **363**, 305.

Carbonsäuren des Biphenyls erhält man aus Diphenylabkömmlingen nach ähnlichen Reactionen, wie die Benzolcarbonsäuren aus Benzolderivaten.

Biphenylmonocarbonsäuren: o-**Phenylbenzoësäure** $C_6H_5.C_6H_4[2]CO_2H$, F. 111°, entsteht durch Schmelzen von Diphenylenketon mit Kalihydrat (A. **166**, 374), bei der Destillation von Natriumsalicylat mit Triphenylphosphat (J. pr. Ch. [2] **28**, 305), aus o-Amido- und aus o-Methyldiphenyl. Behandelt man die Säure mit PCl_5, oder erhitzt man sie mit Schwefelsäure auf 100°, oder mit Kalk auf höhere Temperaturen, so geht sie in Diphenylenketon über (A. **266**, 142; **279**, 259). o-**Phenylhexamethylencarbonsäure** $C_6H_5[1]C_6H_{10}[2]CO_2H$, F 150°, wird synthetisch aus Phenylpentamethylendibromid mit Na-Malonester etc. (vgl. S. 5) gewonnen (B. **35**, 2122).

m-**Phenylbenzoësäure**, F. 160°, entsteht durch Oxydation von m-Methylbiphenyl, von Isodiphenylbenzol (S. 538) und durch Reduction von Brom-m-phenylbenzoësäure (B. **27**, 3390).

p-**Phenylbenzoësäure**, F. 218°, wird aus p-Methylbiphenyl, aus p-Diphenylbenzol, aus biphenylsulfosaurem Natrium (A. **282**, 143), aus p-Amidodiphenyl und beim Schmelzen von Benzoësäure mit Kali erhalten. Durch Reduction geht sie in p-**Phenylhexahydrobenzoësäure** $C_6H_5C_6H_{10}[4]CO_2H$,

zwei Modif.: F. 202° und 113°, über (A. **282**, 139). p_2-**Nitrophenylbenzoësäure**, F. 222—225°, durch Oxydation von p_2-Nitrophenyltolyl erhalten, giebt durch Reduction die entsprechende Amidosäure (B. **29**, 166).

Biphenyl-m-essigsäure $C_6H_5.C_6H_4[3]CH_2CO_2H$, F. 153°, aus m-Phenylacetophenon (s. o.) durch Erhitzen mit gelbem Schwefelammonium (vgl. S. 260).

Oxybiphenylcarbonsäuren. Die im Nachfolgenden aufgeführten Säuren sind sämmtlich Abkömmlinge der o-Phenylbenzoësäure.

6-**Phenylsalicylsäure** $C_6H_5C_6H_3[3](OH)[2]CO_2H$, F. 159°, entsteht beim Schmelzen von 3-Oxydiphenylenketon und Kalihydrat (B. **28**, 112).

2-**Phenyl-m-oxybenzoësäure** $C_6H_5C_6H_3[6](OH)[2]CO_2H$, F. 154°, wird als Hauptproduct beim Schmelzen von 6-Oxydiphenylenketon mit Kalihydrat erhalten (A. **284**, 307); daneben entsteht:

o-**Oxyphenyl-o-benzoësäure** nur in Form ihres Lactons, des *Biphenylmethylolids* $\begin{matrix} C_6H_4[2]CO \\ C_6H_4[2]O \end{matrix}$, F. 92,5°, bekannt, das sich in kleiner Menge auch durch Einwirkung von $POCl_3$ auf salicylsaures Natrium und durch Einwirkung von Phenol auf das Sulfat der o-Diazobenzoësäure bildet (A. **284**, 316). Es entspricht in seiner Zusammensetzung dem Phenanthridon $\begin{matrix} C_6H_4[2]CO \\ C_6H_4[2]NH \end{matrix}$, F. 293°, das aus Diphenaminsäure (A. **276**, 245) mit Brom und Alkalilauge gewonnen wird.

p-**Oxyphenyl-o-benzoësäure** $HO[4]C_6H_4C_6H_4[2]CO_2H$, F. 206°, entsteht neben [*Biphenylmethylolid*] und Phenylaethersalicylsäure durch Einwirkung von Phenol auf das Sulfat der o-Diazobenzoësäure (A. **286**, 323).

Biphenyldicarbonsäuren enthalten entweder die $2CO_2H$ mit demselben oder mit verschiedenen Benzolresten verbunden. Die wichtigste Biphenyldicarbonsäure ist die *Diphensäure*.

Phenylisophtalsäure $C_6H_5C_6H_3[3,5](CO_2H)_2$ schmilzt oberhalb 310°, entsteht synthetisch durch Kochen von Benzaldehyd und Brenztraubensäure mit Barytwasser (vgl. Alkylisophtalsäuren S. 349) (B. **24**, 1750).

Diphensäure, o_2-*Biphenyldicarbonsäure* $CO_2H[2]C_6H_4.C_6H_4[2]CO_2H$, F. 229°, entsteht aus Diazoanthranilsäure durch Einwirkung von ammoniakalischer Kupferoxydullösung (A. **320**, 123); ihr Dimethylester, F. 74°, bildet sich beim Erhitzen von o-Jodbenzoësäureester mit Kupfer (A. **332**, 70); sie entsteht ferner durch Oxydation von Phenanthrenchinon mit Chromsäuremischung oder durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge. Aus ihrer Constitution folgt die Constitution des Phenanthrens. Die Constitution der Diphensäure (2) folgt aus ihrer Oxydation zu o-Phtalsäure (1) (Anschütz und Japp, B. **11**, 211) und ihrer Bildung durch Entamidirung der p_2-Diamido-diphenyl-o_2-dicarbonsäure (3), die aus p_2-Dinitrodiphensäure (4) einerseits und durch Umlagerung von m-Hydrazobenzoësäure (5) andrerseits entsteht (G. Schultz, A. **204**, 95):

(1)		(2)		(4)		(3)		(5)
$C_6H_4[2]CO_2H$ CO_2H	←	$C_6H_4[2]CO_2H$ $C_6H_4[2]CO_2H$	→	$C_6H_3\{[4]NO_2, [2]CO_2H\}$ $C_6H_3\{[2]CO_2H, [4]NO_2\}$	→	$C_6H_3\{[4]NH_2, [2]CO_2H\}$ $C_6H_3\{[2]CO_2H, [4]NH_2\}$	←	$NH[3]C_6H_4CO_2H$ $NH[3]C_6H_4CO_2H$
	↑		↑	(6)	↓	(7)	↘	(8)
$C_6H_4[2]CH$ ‖ $C_6H_4[2]CH$	→	$C_6H_4[2]CO$ $C_6H_4[2]CO$	→	$C_6H_3\{[4]NO_2, [2]CO\}$ $C_6H_3\{[2]CO, [4]NO_2\}$		$C_6H_4[4]NH_2$ $C_6H_4[4]NH_2$		$C_6H_3\{[4]NH_2, [2]\}$ CH_2 $C_6H_3\{[2], [4]NH_2\}$

In den Kreis dieser Reactionen gehört noch die Bildung der p_2-Dinitrodiphensäure durch Oxydation von p_2-Dinitrophenanthrenchinon (6) und

die Umwandlung von Diamidodiphensäure in Benzidin (7), dessen Constitution früher entwickelt wurde (S. 531), und in p_2-Diamidofluoren (8).

Behandelt man Diphensäure mit conc. SO_4H_2, so geht sie in die Diphenylenketoncarbonsäure (s. d.) über. Mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid erwärmt liefert sie **Diphensäureanhydrid** $\begin{matrix}C_6H_4.CO \\ \dot{C}_6H_4.CO\end{matrix}\!\!>\!O$, F. 213° (A. **226**, 1), eine merkwürdige Verbindung, insofern es als Adipinsäureanhydrid aufgefasst werden kann und einen siebengliedrigen Ring enthält. **Diphensäurechlorid** $\begin{matrix}C_6H_4COCl \\ \dot{C}_6H_4COCl\end{matrix}$, F. 93°, geht mit Zink und Salzsäure in aetherischer Lösung reducirt in Phenanthrenhydrochinon $\begin{matrix}C_6H_4C(OH) \\ \dot{C}_6H_4\ddot{C}(OH)\end{matrix}$ (A. **247**, 268), **Diphenaminsäure** $\begin{matrix}C_6H_4.CONH_2 \\ \dot{C}_6H_4.CO_2H\end{matrix}$, F. 193°, mit Hypobromit oder Hypochlorit in alkalischer Lösung in Phenanthridon (S. 537) über (A. **276**, 248). **Diphenimid** $(C_6H_4)_2(CO)_2NH$, F. 219° (A. **247**, 271).

o-, m- und p-**Nitrodiphensäure**, F. 248—250° u. Z., F. 268° und F. 214° bis 216°, o_2- und p_2-**Dinitrodiphensäure**, F. 303° u. Z. und F. 253°, entstehen aus den Nitro- und Dinitrophenanthrenchinonen durch Oxydation mit Chromsäuremischung; bei der o_2- und p_2-Dinitrosäure ist die Anhydridbildung erschwert (B. **36**, 3730, 3738). Der Ester der p_2-Säure entsteht auch aus 2 Mol. 2-Brom-5-nitrobenzoësäureester durch Erhitzen mit Cu-Pulver; ebenso wird aus 4-Brom-3-nitrobenzoësäureester o_2-**Dinitrobiphenyl-p_2-dicarbonsäureester** gewonnen (B. **34**, 2182). Durch Reduction liefern die nitrirten Diphensäuren **Amido-** und **Diamidodiphensäuren**, aus denen **Amidooxy-** und **Dioxydiphensäuren** erhalten wurden (B. **38**, 3769) (vgl. auch S. 537).

Hexaoxybiphenyl-o_2-dicarbonsäure, die Formel eines Dilactons dieser Säure $\begin{matrix}OC[2]C_6H[4,5](OH)_2[6]O \\ \dot{O}[6]\dot{C}_6H[4,5](OH)_2[2]\dot{C}O\end{matrix}$ kommt wahrscheinlich der Ellagsäure (S. 331), dem Oxydationsproduct der Gallussäure, zu (B. **36**, 212).

Isodiphensäure (o,m') $CO_2H[3]C_6H_4.C_6H_4[2]CO_2H$, F. 216°, entsteht aus Diphenylenketoncarbonsäure (s. d.) beim Schmelzen mit Kali.

o,p'-**Biphenyldicarbonsäure** $CO_2H[4]C_6H_4.C_6H_4[2]CO_2H$, F. 251°, aus Diphenylin (S. 532) (B. **22**, 3019).

m_2-**Biphenyldicarbonsäure**, F. 357°; ihr Dimethylester, F. 104°, wurde durch Erhitzen von m-Jodbenzoësäureester mit Kupferpulver erhalten (A. **332**, 71).

p_2-**Biphenyldicarbonsäure** zersetzt sich bei hoher Temperatur. Sie entsteht aus Benzidin und durch Oxydation von p_2-Ditolyl, ihr Dimethylester, F. 212°, aus p-Jodbenzoësäureester und Kupfer (A. **332**, 73).

p_2-**Diamidobiphenyl-m_2-dicarbonsäure**, aus o-Nitrobenzoësäure, wie die p_2-Diamidodiphensäure aus m-Nitrobenzoësäure (B. **25**, 2797; **31**, 2574); wird mittelst ihrer Tetrazoverbindung in p_2-**Dioxybiphenyl-m_2-dicarbonsäure**, *Disalicylsäure*, F. 302—305°, übergeführt.

m_2-**Dimethyl-biphenyl-p_2-dicarbonsäure**, F. über 300°, entsteht aus o-Tolidin (S. 532) und geht durch Oxydation in **Diphtalsäure**, *Biphenyl-m_2,p_2-tetracarbonsäure* $(CO_2H)_2[3,4]C_6H_3.C_6H_3[3,4](CO_2H)_2$ über (B. **26**, 2486).

IB. Diphenylbenzole, *Diphenylphenylene* $C_6H_4(C_6H_5)_2$ sind zwei bekannt: m-**Diphenylbenzol**, *Isodiphenylbenzol*, F. 85°, Kp. 369°, und p-**Diphenylbenzol**, F. 205°, Kp. 383°, entstehen nebeneinander beim Leiten von Benzol durch eine glühende Röhre (B. **27**, 3385) und bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Diphenyl und $AlCl_3$ (B. **26**, 1998). Die p-Verbindung bildet sich auch durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge

von p-Dibrombenzol und Brombenzol (A. **164**, 168); ebenso wurde das Isodiphenylbenzol aus m-Dichlorbenzol und Chlorbenzol mit Natrium in Xylol erhalten (B. **29**, R. 773).

p-**Diphenylphenol** $C_6H_3(OH)[2,4](C_6H_5)_2$, F. 194°, entsteht bei der Condensation von Zimmtaldehyd und phenylbernsteinsaurem Natrium mittelst Essigsäureanhydrid, indem die intermediär sich bildende Diphenylbutadiënessigsäure $C_6H_5CH:CH.CH:C(C_6H_5)CH_2COOH$ Benzolringcondensation erleidet; das Phenol giebt bei der Zinkstaubdestillation p-Diphenylbenzol (B. **36**, 1407).

2,6-**Diphenyl**-1,4-**nitrophenol** $(C_6H_5)_2[2,6]C_6H_2[4]NO_2[1]OH$, F. 136°, erhält man synthetisch aus Dibenzylketon und Nitromalonaldehyd (vgl. S. 43); es wurde in das entsprechende Amidophenol, Chinon und Hydrochinon übergeführt (C. 1900 II, 560); letztere Substanzen wurden auch vom **Diphenylnitrosophenol** aus gewonnen, welches sich neben Phenylnitrosophenol (S. 535) aus Nitrosophenol und 2 Mol. Diazobenzolchlorid bildet (A. **312**, 227).

Dibiphenyl $C_6H_5.C_6H_4.C_6H_4.C_6H_5$, F. 320°, aus p-Jodbiphenyl und Kupfer (A. **332**, 52).

IC. Triphenylbenzole $C_6H_3(C_6H_5)_3$. Das symmetrische oder [1,3,5]-**Triphenylbenzol**, F. 169°, entsteht aus Acetophenon (S. 260) beim Erhitzen mit P_2O_5 oder beim Einleiten von Salzsäure, wie Mesitylen aus Aceton (S. 43) (B. **23**, 2533), sowie durch Erhitzen von Phenylacetaldehyd mit alkoholischem Kali (B. **38**, 1965).

[1,2,3](?)**Triphenylbenzol**, F. 157° (B. **26**, 69); auf synthetischem Wege wurden verschiedene hydrirte Abkömmlinge des [1,2,3]-Triphenylbenzols erhalten (vgl. C. 1898 II, 979; 1904 I, 806; B. **32**, 2009).

ID. 1,2,4,5-**Tetraphenylbenzol** $C_6H_2(C_6H_5)_4$, F. 278°, wird aus dem cyclischen Pinakon gewonnen, welches man aus Diphenyldibenzoylbutadiën (s. d.) erhält (A. **302**, 210).

II. Benzylbenzolgruppe.

Der einfachste Kohlenwasserstoff dieser Gruppe ist das Benzylbenzol oder Diphenylmethan, von dem sich Alkyldiphenylmethane und in den Benzolresten durch die NO_2-, NH_2- oder OH-Gruppen substituirte Verbindungen ableiten. Denkt man sich ein Wasserstoffatom der CH_2-Gruppe durch OH ersetzt, so hat man die Formel des Benzhydrols oder Diphenylcarbinols, das bei der Oxydation in Benzophenon oder Diphenylketon übergeht. An die Kohlenwasserstoffe, secundären Alkohole und Ketone, deren einfachste Vertreter:

$CH_2(C_6H_5)_2$	$CH(OH)(C_6H_5)_2$	$CO(C_6H_5)_2$
Diphenylmethan	Benzhydrol	Benzophenon

sind, schliessen sich die entsprechenden Carbonsäuren, z. B.:

$CH_2\begin{matrix}C_6H_4CO_2H\\C_6H_5\end{matrix}$	$CH(OH)\langle\begin{matrix}C_6H_4CO_2H\\C_6H_5\end{matrix}$	$CO\langle\begin{matrix}C_6H_4CO_2H\\C_6H_5\end{matrix}$
Benzylbenzoësäure	Benzhydrolbenzoësäure	Benzoylbenzoësäure.

1. Kohlenwasserstoffe (Diphenylmethane).

Bildungsweisen. 1. Aus Benzylchlorid, Benzol und Zinkstaub (Zincke, A. **159**, 374) oder Aluminiumchlorid (Friedel und Crafts).
2. Aus Formaldehyd, Methylal (Bd. I) oder Methylendiacetat (Bd. I) mit Benzol und Schwefelsäure (Baeyer, B. **6**, 963). Beide Reactionen

sind einer weitgehenden Verallgemeinerung fähig. So hat man mit Hilfe der zweiten Reaction durch Ersatz von Formaldehyd durch andere Aldehyde zahlreiche Kohlenwasserstoffe erhalten, in denen zwei Benzolreste an demselben Kohlenstoffatom stehen (s. as-Diphenylaethan S. 578). 2a) Auch Benzylalkohol wird mit Benzol durch conc. Schwefelsäure zu Diphenylmethan condensirt (B. **6**, 963).

3. Durch Reduction aus den Ketonen, in welche die Benzylbenzole durch Oxydation übergehen.

Als Nebenproducte entstehen Diphenylmethanderivate: 4. bei der Einwirkung von Natrium auf Gemische von Brombenzolen und Alkylbenzolen (vgl. S. 529 und B. **33**, 334); 5. bei der Oxydation von Alkylbenzolen mit Braunstein und Schwefelsäure: aus Toluol entsteht Tolylphenylmethan (B. **33**, 464).

Diphenylmethan, *Benzylbenzol* $CH_2(C_6H_5)_2$, F. 26°, Kp. 261°, entsteht 1. aus Benzylchlorid und Benzol mit Zinkstaub oder Aluminiumchlorid, 2. aus Methylenchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid, 3. aus Methylal, oder 4. Benzylalkohol, Benzol und Schwefelsäure, 5. durch Reduction von Benzophenon mit Zinkstaub, oder Zink und Schwefelsäure, oder Jodwasserstoff und Phosphor, 6. aus Diphenylessigsäure (S. 580) durch Destillation mit Natronkalk (Jena, 1870. A. **155**, 86).

Das Diphenylmethan riecht nach Orangen. Durch eine glühende Röhre geleitet geht es in Diphenylenmethan oder Fluoren (s. d.) über, Chromsäure oxydirt es zu Benzophenon (S. 544). Mit conc. Salpetersäure dagegen giebt es p_2- und o,p-Dinitro- und Tetranitrodiphenylmethan (A. **283**, 154).

Benzyltoluole, *Phenyltolylmethane* $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_3$. Bei der Einwirkung von Zinkstaub auf ein Gemenge von Benzylchlorid und Toluol entsteht neben Anthracen (s. d.) ein nicht trennbares Gemenge von o- und p-Benzyltoluol. Das reine p-**Benzyltoluol**, Kp. 285°, wird durch Erhitzen von p-Phenyltolylketon mit Zinkstaub erhalten; es scheint ferner bei der Einwirkung von Natrium aus p-Bromtoluol neben dem p-Ditolyl (S. 529) zu entstehen. Ebenso erhält man aus Brommesitylen und Natrium neben Dimesityl ein **Pentamethyldiphenylmethan** (vgl. oben).

Benzyl-p-xylol, Kp. 294°. **Benzylmesitylen**, F. 36°, Kp. 301°. **Benzyldurole**, F. 60°, Kp. 310° und F. 145°, Kp. 326°. **Benzylpentaaethylbenzol**, F. 88° (B. **26**, R. 58). p_2-**Ditolylmethan**, F. 22°, Kp. 286°. **Dimesitylmethan**, F. 139°. Die unsymmetrischen Kohlenwasserstoffe wurden nach den Methoden 1 und 4, die symmetrischen nach Methode 1 erhalten.

Nitrodiphenylmethane (A. **283**, 157): o-**Nitrobenzylbenzol**, flüssig, aus o-Nitrobenzylchlorid, Benzol und $AlCl_3$ (B. **18**, 2402; **29**, 1303). m-**Nitrobenzylbenzol**, flüssig, und p-**Nitrobenzylbenzol**, F. 31°, entstehen aus den Nitrobenzylalkoholen, Benzol und Schwefelsäure (B. **16**, 2716).

o_2-**Dinitrodiphenylmethan**, F. 159°, aus p_2-Diamido-o_2-dinitrodiphenylmethan durch Entamidiren (J. pr. Ch. [2] **65**, 327).

m_2-**Dinitrodiphenylmethan**, F. 174°, aus m-Nitrobenzylalkohol mit Nitrobenzol, oder Formaldehyd mit Nitrobenzol und conc. Schwefelsäure (B. **27**, 2293, 2321). m,p-**Dinitrodiphenylmethan**, p-*Nitrobenzyl*-m-*nitrobenzol*, F. 103°. p_2-**Dinitrodiphenylmethan**, F. 183°, aus Diphenylmethan neben o,p-**Dinitrodiphenylmethan**, F. 118° (B. **27**, 2110; A. **194**, 363). **Tetranitrodiphenylmethan**, F. 172°, bildet mit Alkalien dunkelblau gefärbte Salze (B. **21**, 2475).

Amidodiphenylmethane. o-**Amidodiphenylmethan**, flüssig, geht beim Leiten seiner Dämpfe über glühendes Bleioxyd in Acridin (s. d.), beim Behandeln mit salpetriger Säure in Fluoren (s. d.) über (B. **27**, 2786). m- und p-**Amidodiphenylmethan**, F. 46° und 34° (B. **16**, 2718).

o_2-**Diamidodiphenylmethan**, F. 160° (s. J. pr. Ch. [2] **65**, 331).

p_2-Diamidodiphenylmethane entstehen 1. aus Methylendianilinen (S. 92) beim Erhitzen mit Anilinchlorhydraten; bei dieser Reaction dürften sich als Zwischenproducte Amidobenzylaniline (S. 244) bilden, die sich weiter in Diamidodiphenylmethane umlagern:

$$C_6H_5NH.CH_2.NHC_6H_5 \longrightarrow C_6H_5NH.CH_2C_6H_4NH_2 \longrightarrow NH_2C_6H_4CH_2C_6H_4NH_2.$$

Für diesen Reactionsgang spricht 2. die leichte Bildung von Diamidodiphenylmethanen aus Amidobenzylanilinen durch Erhitzen mit Anilinchlorhydraten (C. 1900 I, 1110; vgl. B. **33**, 250).

p_2-**Diamidodiphenylmethan**, F. 85°, geht durch Erhitzen mit Anilin oder o-Toluidin unter Zusatz eines Oxydationsmittels glatt in Pararosanilin oder Rosanilin über (B. **25**, 303).

Tetramethyl-p_2-diamidodiphenylmethan, F. 91°, entsteht beim Erhitzen von Dimethylanilin mit Methylenjodid, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff, ferner durch Einwirkung von Formaldehyd und Salzsäure (B. **35**, 359), von Methylal oder von CS_2 und Zink auf Dimethylanilin. In der an basische Radicale gebundenen CH_2-Gruppe ist der Wasserstoff leicht durch Schwefel ersetzbar, s. p_2-Tetramethyldiamidothiobenzophenon (S. 548). Isomere **Diamidodiphenylmethane** s. A. **283**, 149. **p_2-Diamido-o_2-dinitrodiphenylmethan** und dessen Reductionsproducte s. C. 1910 II, 569. **p_2-Dihydrazinodiphenylmethan** $CH_2(C_6H_4.NHNH_2)_2$, F. 140° (J. pr. Ch. [2] **74**, 155).

Oxybenzylbenzole. p-**Benzylphenol**, F. 84°, Kp. 325° (im CO_2-Strom), entsteht 1. aus Benzylchlorid, Phenol und Zink (C. 1904 I, 654), 2. aus Benzylalkohol, Phenol mit conc. Schwefelsäure oder Chlorzink, 3. aus p-Amidodiphenylmethan. Die Bromirungsproducte dieses Phenols lassen sich z. T. ähnlich den gebromten Phenolalkoholbromiden (S. 308) leicht in *Methylenchinone* überführen, z. B. $C_6H_5CH:C_6H_2Br_2:O + H_2O$, gelber Niederschlag, welcher leicht in Dibromoxybenzhydrol übergeht (A. **334**, 367).

Amidobenzylphenole erhält man leicht durch Condensation von Amidobenzylalkoholen mit Phenolen (C. 1903 I, 288). p-**Dialkylamidobenzylphenole** z. B. $C_6H_2OHBr_2.CH_2.C_6H_4[4]N(CH_3)_2$ bilden sich durch Einwirkung von o- und p-Pseudophenolbromiden (S. 308) auf tertiäre Aniline (A. **334**, 264).

o_2-**Dioxydiphenylmethan** ist nur in Form seines Anhydrids, des Xanthens (s. d.), bekannt. p_2-**Dioxydiphenylmethan**, F. 158°, entsteht aus Diphenylmethandisulfosäure beim Schmelzen mit Kali (A. **194**, 318). Sein Dimethylaether, F. 52°, wird durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf eine Lösung von Anisol und Methylal in Eisessig bereitet (B. **7**, 1200). Durch erschöpfendes Bromiren wird es in ein Heptabromid übergeführt, das leicht unter HBr-Abspaltung in ein *Methylenchinon* $O:C_6Br_3H:CHC_6Br H_3(OH)$, rote Nadeln, F. 245°, übergeht (J. pr. Ch. [2] **58**, 441; A. **330**, 61). Substituirte p_2-Dioxydiphenylmethane sind auf verschiedene Weise aus p-Oxybenzylalkoholen und den sich von ihnen ableitenden Pseudophenolhaloïden gewonnen worden (A. **356**, 124).

Sehr leicht condensiren sich mehrwertige Phenole mit Formaldehyd zu Polyoxydiphenylmethanen: **Methylendibrenzcatechin**, F. 220° u. Z. (B. **26**, 254). **Methylendiresorcin, Methylendiorcin, Methylendiphloroglucin** (A. **329**, 269; C. 1907 I, 547) vgl. auch S. 214, 218.

Methylenbishydroresorcin $CH_2(C_6H_7O_2)_2$, F. 132°, aus Hydroresorcin (S. 440) und Formaldehyd, giebt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid: *Octohydroxanthendion* $CH_2(C_6H_6O)_2O$, mit Ammoniak *Dekahydroacridindion* $CH_2(C_6H_6O)_2NH$ (A. **309**, 356).

2. Alkohole (Benzhydrole).

Diphenylcarbinol, Benzhydrol $HO.CH(C_6H_5)_2$, F. 68°, siedet bei 298° unter teilweiser Zersetzung in Wasser und Benzhydrolaether $O[CH(C_6H_5)_2]_2$, F. 109° (B. **34**, 1965). Das Benzhydrol entsteht aus Diphenylbrommethan beim Erhitzen mit Wasser auf 150°, leichter aus Benzophenon mit Natriumamalgam, oder durch Erhitzen mit alkoholischem Kali und Zinkstaub neben Benzpinakon (A. **184**, 174); synthetisch aus Ameisenester mit Phenylmagnesiumbromid (C. 1902 II, 1209). Durch Oxydation geht es in Benzophenon über, ebenso durch Erhitzen bei Gegenwart von Palladiummohr (B. **36**, 2816). Mit Chinonen und chinoïden Substanzen condensirt sich das Benzhydrol unter Eintritt von ein oder zwei $CH(C_6H_5)_2$-Gruppen in den chinoïden Kern (B. **32**, 2146; **33**, 799). **Phenyl-p-tolylcarbinol**, F. 52° (A. **194**, 265).

Diphenylcarbinolchlorid, *Diphenylchlormethan*, F. 14°, aus Benzhydrol und HCl, oder aus Diphenylmethan durch Erhitzen mit PCl_5, zerfällt beim Erhitzen in HCl und Tetraphenylaethylen (S. 597) (B. **7**, 1128). **Diphenylbrommethan**, F. 45°, aus Diphenylmethan und Brom, giebt mit ZnO: Benzhydrolaether (C. 1900 I, 1291).

Benzhydrylamin $NH_2.CH(C_6H_5)_2$, Kp. 288°, aus Diphenylbrommethan und aus Benzophenonoxim (B. **19**, 3233; **35**, 1515; C. 1901 I, 1002). Nach der letzteren Bildungsweise wurden auch *homologe Alkylbenzhydrylamine* bereitet (B. **24**, 2797). Formylderivat, F. 132°, aus Benzophenon und Ammoniumformiat bei 200—250° (B. **19**, 2129). Formamidinbenzhydryl $CH(NH)NHCH(C_6H_5)_2$ bildet sich aus Blausäuresesquichlorhydrat 2CNH.3HCl, Benzol und Aluminiumchlorid (vgl. S. 312); B. **31**, 1771). Dibenzhydrylamin, F. 136°. Phenylbenzhydrylamin $C_6H_5NH.CH(C_6H_5)_2$, $Kp._{20}$ 233°, bildet sich aus dem Anlagerungsproduct von C_6H_5MgBr an Benzylidenanilin durch Zerlegen mit Säuren (B. **38**, 1767).

β-Benzhydrylhydroxylamin, [*Diphenylaminolmethan*] $HO.NH.CH(C_6H_5)_2$, F. 78°, entsteht durch Kochen einer Lösung von Diphenylbrommethan und Acetoxim mit Eisessig und Wasser (A. **278**, 364).

Benzhydrylhydrazin $(C_6H_5)_2CH.NHNH_2$, F. 59°, $Kp._{12}$ 188°, und **Bisbenzhydrylhydrazin** $(C_6H_5)_2CH.NHNH.CH(C_6H_5)_2$, F. 133°, aus Benzophenonhydrazon und Bisbenzophenonhydrazon (S. 546) durch Reduction mit Naamalgam und Alkohol; Benzhydrylhydrazin zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Diphenylchlormethan und Hydrazin (J. pr. Ch. [2] **67**, 112).

o-Amidobenzhydrol $C_6H_4\begin{smallmatrix}\diagup CH(OH)C_6H_5 \\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix}$, F. 120°, wird durch Reduction des o-Amidobenzophenons bereitet; es ist in ähnlicher Weise wie der o-Amidobenzylalkohol (S. 245) zur Bildung heterocyclischer Verbindungen befähigt (B. **29**, 1034). Das isomere **o-Oxybenzhydrylamin** $C_6H_4\begin{smallmatrix}\diagup CH(NH_2)C_6H_5 \\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$, F. 103°, wird durch Reduction des *Phenylindoxazens* (s. d.) erhalten (C. 1898 II, 284).

p-Oxybenzhydrol $HO[4]C_6H_4CH(OH)C_6H_5$, F. 161°, aus Benzoylphenol durch Reduction (A. **210**, 253). **o,p-Dioxybenzhydrol** entsteht durch Condensation von Benzaldehyd und Resorcin mittelst Alkali (C. 1910 I, 920). $o_2.p_2$-

Tetramethoxybenzhydrol, F. 179°, aus vic-Jodresorcindimethylaether, Mg und Ameisensäureester (A. **372**, 128).

Durch *Aldolcondensation* von Benzaldehyd oder p-Nitrobenzaldehyd und Anilinen, besonders Dimethylanilin, mit wenig Salzsäure (durch $ZnCl_2$ oder Oxalsäure bilden sich Triphenylmethanderivate) entstehen: **p-Nitro-p-amidobenzhydrol** $NO_2C_6H_4CH(OH)C_6H_4NH_2$ (C. 1901 I, 866); **p-Dimethylamidobenzhydrol** $C_6H_5.CH(OH).C_6H_4N(CH_3)_2$, F. 69°, und **p-Dimethylamido-p-nitrobenzhydrol**, F. 96° (B. **21**, 3292). Letztere Verbindung geht durch Reduction in **p-Dimethylamido-p-amidodiphenylmethan**, F. 165°, über.

p_2-Tetramethyldiamidobenzhydrol, F. 96°, ist durch Reduction von p_2-Tetramethyldiamidobenzophenon, sowie durch Oxydation des Tetramethyldiamidodiphenylmethans mit PbO_2 erhalten worden (B. **35**, 359), wird durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in Dimethylanilin und Dimethylamidobenzaldehyd gespalten (B. **27**, 3316). In festem Zustand ist das p_2-Tetramethyldiamidobenzhydrol weiss, in Lösung blau (B. **20**, 1733 Anm.). In saurer Lösung hat das Tetramethyldiamidobenzhydrol vielleicht ähnlich dem Auramin (S. 548) chinoïde Structur (B. **30**, 2803; **33**, 283). Es ist ein sehr reactionsfähiger Körper. Beim Stehen oder Kochen mit Alkoholen entstehen Aether, Methylaether $CH_3OCH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, F. 72° (C. 1902 I, 471); mit H_2S liefert es in alkoholischer Lösung **Tetramethyldiamidobenzthiohydrol** $HS.CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, F. 82°. Mit aromatischen Aminen setzt es sich spontan um zu **Tetramethyldiamidobenzhydrylarylaminen** $ArNHCH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, sog. Arylleukauraminen — das einfachste Leukauramin $NH_2CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, F. 135°, entsteht aus Auramin (S. 548) durch Reduction mit Na-amalgam in Alkohol; durch Oxydation wird Auramin regenerirt. Mit Schwefelammon liefern die Leukauramine **Tetramethyldiamidobenzhydrylsulfid** $S[CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2]_2$, F. 172° (B. **35**, 375, 913). — Mit Verbindungen mit reactiver CH_2-Gruppe, wie Malonester, Acetessigester etc. vereinigt sich das Hydrol leicht unter Abspaltung von Wasser (C. 1910 I, 181). Mit Chinonen und chinoïden Substanzen condensirt es sich in analoger Weise wie das Benzhydrol selber (S. 542; B. **34**, 881 u. a. O.).

3. Ketone (Benzophenone).

Die Ketone der Benzylbenzolgruppe stehen zu den Benzoësäuren in demselben Verhältniss, wie die Acetone zu den Fettsäuren:

CH_3CO_2H	$CO<{CH_3 \atop CH_3}$	$C_6H_5.CO_2H$	$CO<{C_6H_5 \atop C_6H_5}$
Essigsäure	Aceton	Benzoësäure	Benzophenon,

eine Analogie, die in verschiedenen Bildungsweisen zum Ausdruck kommt.

Bildungsweisen. 1) Durch Oxydation a) der Benzylbenzole und b) der Benzhydrole mit Chromsäure:

$$CH_2<{C_6H_5 \atop C_6H_5} \xrightarrow{2O} CO<{C_6H_5 \atop C_6H_5} \xleftarrow{O} HOCH<{C_6H_5 \atop C_6H_5}.$$

Enthält die CH_2-Gruppe Alkyle oder Carboxyl, so werden diese Gruppen durch die Oxydation abgespalten unter Bildung der Ketone, enthalten die Benzolreste Alkylgruppen, so werden sie zu Carboxylgruppen oxydirt.

2. Aus den Ketonchloriden (s. Benzophenonchlorid S. 545) mit heissem Wasser.

Kernsynthesen. 3. Durch Destillation der Calciumsalze einkerniger aromatischer Monocarbonsäuren, deren Carboxylgruppen unmittelbar mit dem Benzolrest verbunden sind:

$$(C_6H_5.CO_2)_2Ca \rightarrow (C_6H_5)_2CO + CO_3Ca.$$

4. Durch Condensation von Benzoësäure oder Benzoësäureanhydrid mit Benzol beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd.

5. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid oder von Phosgen auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Im zweiten Fall entstehen zunächst Säurechloride, die dann in Ketone übergehen (B. **10**, 1854):

$$C_6H_6 + COCl_2 \xrightarrow[(AlCl_3)]{-HCl} C_6H_5.COCl + C_6H_6 \xrightarrow[(AlCl_3)]{-HCl} C_6H_5.COC_6H_5.$$

6. Durch Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf aromatische Kohlenwasserstoffe und deren Halogensubstitutionsproducte bei Gegenwart von $AlCl_3$ entstehen Benzophenonchloride, die durch Erhitzen mit Wasser in die Ketone übergehen (C. 1904 I, 283; 1905 I, 1248).

7. Durch Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Säurechloride, wie Benzoylchlorid.

Verhalten. 1. Beim Erhitzen mit Zinkstaub oder Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor werden die Ketone in Kohlenwasserstoffe umgewandelt, aus Benzophenon entsteht Diphenylmethan. 2. Durch Natriumamalgam werden die Ketone in secundäre Alkohole (Benzhydrole) und Pinakone verwandelt.

3. Spaltung alkylirter Benzophenone durch Erhitzen mit Phosphorsäure, Jod- oder Chlorwasserstoffsäure in Kohlenwasserstoffe und Carbonsäuren s. B. **32**, 1565, 1908.

Benzophenon, Diphenylketon $CO(C_6H_5)_2$, Kp. 307° (Kp.$_{12}$ 162°), ist in zwei Modificationen bekannt, die labile, F. 26°, entsteht durch Kochen oder Einwirkung von Luft aus den Lösungen der stabilen Modification, F. 46°, in die sich die labile Modification allmählich von selbst, rasch unter merklicher Wärmeentwicklung beim Berühren mit einer Spur der stabilen Modification umwandelt (B. **26**, R. 380; C. 1898 I, 1177; 1900 I, 340). Es entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen: 1. aus Diphenylmethan, as-Diphenylaethan (S. 578), Benzhydrol, Diphenylessigsäure (S. 581) u. a. durch Oxydation, 2. aus Benzophenonchlorid, 3. durch Destillation von benzoësaurem Calcium (Péligot, A. **12**, 41), 4. aus Benzoësäure und Benzol mit P_2O_5, 5. aus Phosgen oder Benzoylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid, 6. aus Benzoylchlorid und Quecksilberdiphenyl und findet sich neben Benzoësäure und Triphenylcarbinol, 7. unter den Einwirkungsproducten von CO_2 auf C_6H_5MgBr (B. **36**, 3005). Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt es in Benzoësäure und und Benzol, beim Erhitzen mit Natriumamid in Benzollösung in Benzamid und Benzol (C. 1909 II, 22). Durch Reduction kann es in Diphenylmethan, Benzhydrol und Benzpinakon (S. 597) umgewandelt werden. Hexahydrobenzophenon, F. 54°, aus Hexahydrobenzoylchlorid, Benzol und $AlCl_3$ (B. **30**, 1940).

Homologe Benzophenone. **o-Phenyltolylketon**, Kp. 315°, geht in der Hitze über Bleioxyd geleitet in Anthrachinon (s. d.), mit Zinkstaub er-

hitzt in Anthracen (s. d.) über (B. **6**, 754). **m-Phenyltolylketon**, Kp. 314°. **p-Tolylphenylketon** ist in zwei Modificationen bekannt: labile Modification, F. 55°, hexagonal, stabile Modification, F. 59°, monoklin (A. **189**, 84; B. **12**, 2299). **p-Ditolylketon**, F. 92°, Kp. 333°. **Benzoylxylol**, F. 36°, Kp. 317° (B. **17**, 2847). **Benzoylmesitylen**, F. 36°, Kp. 317°, **Mesitoylmesitylen**, F. 85° J. pr. Ch. [2] **35**, 486; B. **32**, 1910) u. a. m. werden am bequemsten nach Methode 5 dargestellt.

Abkömmlinge des Benzophenons durch Ersatz des Sauerstoffs: **Benzophenonchlorid**, *Diphenyldichlormethan* $CCl_2(C_6H_5)_2$, $Kp._{30}$ 193°, entsteht aus Benzophenon mit PCl_5, sowie durch Einwirkung von Benzol auf Tetrachlorkohlenstoff bei Gegenwart von $AlCl_3$ (C. 1905 I, 1248); mit Wasser erhitzt geht es in Benzophenon, mit Silber oder Zinkstaub in Tetraphenylaethylen (S. 597), α- und β-Benzpinakolin (B. **29**, 1790) über. Durch Umsetzung mit 2 Mol. Natriumazid entsteht unter Abspaltung von Stickstoff *N,α-Diphenyltetrazol* $C_6H_5C\langle{N(C_6H_5).N \atop N——N}$ (B. **42**, 3359). **Benzophenonbromid** erhält man durch Eintröpfeln von Brom in Diphenylmethan bei 150°.

Acetale des Benzophenons werden aus dem Benzophenonchlorid mit Natriumalkoholaten, sowie aus Benzophenon und Orthoameisenaethern (vgl. S. 377) erhalten: **Benzophenon-dimethyl-** und **-diaethylacetal**, F. 107° und 52°, Kp. 289° und 295° (B. **29**, 2932, R. 774).

Thiobenzophenon $CS(C_6H_5)_2$, $Kp._{14}$ 174°, entsteht aus Benzol mit Thiophosgen $CSCl_2$ und Aluminiumchlorid; leichter als die Kohlenwasserstoffe reagiren hierbei die Phenolaether (B. **28**, 2869). Das Thiobenzophenon entsteht ferner durch Einwirkung von Phosphorsulfid auf Benzophenon oder am besten aus Benzophenonchlorid mit alkoholischer Schwefelkaliumlösung. Es bildet ein blaugefärbtes Oel, das bei niederer Temperatur zu blauen Nadeln erstarrt. Mit Cu-Pulver liefert es Tetraphenylaethylen (B. **29**, 2944).

Benzophenondiaethyl- und **-dibenzylmercaptol** $(C_6H_5)_2C(SCH_2C_6H_5)_2$, F. 144°, geben bei vorsichtiger Oxydation die entsprechenden Sulfonale F. 137° und 208° (B. **35**, 2343).

Diphenyldinitromethan $(C_6H_5)_2C(N_2O_4)$, F. 78°, entsteht beim Versetzen einer Lösung von Benzophenonoxim in Aether mit Stickstofftetroxyd. Durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig wird es in Benzophenonoxim zurückverwandelt, daneben bildet sich Benzhydrylamin (B. **23**, 3490).

Iminobenzophenon $(C_6H_5)_2C{=}NH$, farbloses Oel, erhält man durch Einwirkung von Ammoniak auf eine alkoholische Lösung von Benzophenon (C. 1905 II, 555). Sein Chlorhydrat entsteht durch Erhitzen von Benzophenonchlorid mit Urethan auf 130°. Es wird von kaltem Wasser leicht in Benzophenon und Salmiak gespalten. Als Abkömmling des Iminobenzophenons ist das sog. **Phenylbenzalsultim** $C_6H_4\langle{C(C_6H_5) \atop SO_2}\rangle N$, F. 164°, zu betrachten, welches bei der Condensation von Pseudosaccharinchlorid (S. 305) mit Benzol und $AlCl_3$ entsteht (B. **29**, 2296).

Phenyliminobenzophenon, *Benzophenonanil* $(C_6H_5)_2C{=}N.C_6H_5$, F. 116°, aus Benzophenonchlorid und Anilin (A. **187**, 199) oder Benzophenon und Anilin bei 240—250°, sowie durch Einwirkung von C_6H_5MgBr auf Phenyliminobenzoësäureester $C_6H_5C(OCH_3){:}NC_6H_5$ (C. 1906 I, 1431); bildet mit Säuren unbeständige Salze, mit Jodmethyl ein Additionsproduct, F. 202° (B. **35**, 2615). Eine Reihe von o-substituirten Benzophenonanilen, welche sämtlich mehr oder weniger stark gelb gefärbt sind (vgl. Auramin S. 548), sind aus den betreffenden Ketonen durch Erwärmen mit Anilin bei Gegenwart von Schwefelsäure erhalten worden (B. **32**, 1683).

Benzophenonoxim $(C_6H_5)_2C:NOH$, F. 140°; wird durch Erwärmen mit Schwefelsäure auf 100°, mit Salzsäure, Eisessig u. a. m. in Benzanilid (S. 275) umgelagert. Lässt man PCl_5 auf Benzophenonoxim einwirken, so entsteht statt des erwarteten Chlorides $(C_6H_5)_2C:NCl$ das damit isomere Benzanilidimidchlorid (S. 280) (B. **22**, R. 591).

Das Benzophenonoxim ist nur in einer Modification bekannt (vgl. B. **28**, R. 1008), während die unsymmetrischen Benzophenone wie Brombenzophenon, Phenyltolylketon etc. je zwei Oxime bilden (B. **23**, 2776). Auch das Hexahydrobenzophenon (S. 544) bildet 2 Oxime, α- F. 158°, β- F. 111°, von denen das erstere bei der Umlagerung Benzoylamidohexamethylen (S. 437), das letztere dagegen Hexahydrobenzanilid (S. 450) liefert (B. **30**, 2862).

Benzophenonhydrazon $(C_6H_5)_2C:NNH_2$, F. 98°, und **Bisbenzophenonhydrazon**, *Diphenylketazin* $(C_6H_5)_2C:N.N:C(C_6H_5)_2$, F. 162° (J. pr. Ch. [2] **44**, 194). **Benzophenonsemicarbazon**, F. 165°.

Benzophenonphenylhydrazon $(C_6H_5)_2C:N.NHC_6H_5$, F. 137° (B. **19**, R. 302).

Halogensubstituirte Benzophenone wurden meist nach Methode 5. (S. 544) erhalten: o-**Brombenzophenon**, F. 42°, bemerkenswert ist die Beweglichkeit seines Bromatoms. Behandelt man **o-Brombenzophenonoxim**, F. 132°, mit Alkalilauge, so geht es unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure in *Phenylindoxazen* $C_6H_4\begin{cases}[1]C(C_6H_5)\\ [2]O\end{cases}\!\!>N$ (s. d.) über (B. **27**, 1452), m- und p-**Brombenzophenon**, F. 125° und 82°, geben im Gegensatz zu dem o-Brombenzophenon zwei isomere Oxime (B. **25**, 3293; A. **264**, 152, 171).

Die sym. m_2- und p_2-**Dibrombenzophenone** $(BrC_6H_4)_2CO$, F, 142° und 171°, geben nur ein Oxim (A. **264**, 160). o,p-**Dibrombenzophenon**, F. 52°, giebt ein Oxim, F. 141°, das sich leicht in p-Bromphenylindoxazen umwandeln lässt (B. **27**, 1453). o-**Chlorbenzophenonoxim** zeigt weniger leicht, o-**Jodbenzophenonoxim** leichter als o-Brombenzophenonoxim die Phenylindoxazenbildung (B. **26**, 1250).

Benzophenonhexachlorid $C_6H_5COC_6H_5Cl_6$, F. 215°, aus Benzophenon und Chlor in Chloroform giebt beim Erhitzen **Trichlorbenzophenon** $C_6H_5COC_6H_2Cl_3$, F. 131° (C. 1898 I, 1178).

Nitrobenzophenone: o-, m- und p-**Nitrobenzophenon**, F. 195°, 94° und 138° (B. **16**, 2717; **18**, 2401; J. pr. Ch. [2] **65**, 308). Kocht man o-Nitrobenzophenonoxim mit Natronlauge, so geht es wie die o-Halogenbenzophenonoxime (s. oben) in Phenylindoxazen über (B. **26**, 1250). Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck wandelt es sich, wahrscheinlich unter Zwischenbildung von Phenylanthranil (s. u.) in Acridon um (B. **42**, 591 . o_2-, m_2-, p_2-**Dinitrobenzophenon**, F. 188°, 148° und 189°. o,m-. o,p-, m,p-**Dinitrobenzophenon** $(NO_2C_6H_4)_2CO$, F. 126°, 196° und 172°. Beim Nitriren von Benzophenon bildet sich o_2- und o,m-Dinitrobenzophenon (A. **288**, 164; B. **27**, 2111). o_2-, p_2-**Tetranitrobenzophenon**, F. 225° (B. **27**, 2318). Weitere substituirte Benzophenone sind A. **286**, 306 ff. und C. 1904 II, 110, beschrieben.

c-**Phenylanthranil** $C_6H_4\begin{cases}C(C_6H_5)\\ N\end{cases}\!\!>O$, schwach gelbe Krystalle vom F. 53°, kann als inneres Anhydrid des o-Hydroxylaminobenzophenons angesehen werden. Es entsteht, dem Anthranil (S. 294) und c-Methylanthranil (S. 263) analog, durch Reduction von o-Nitroacetophenon mit Zinn und Eisessig oder durch Oxydation von o-Amidoacetophenon mit Monosulfopersäure (B. **42**, 1723), sowie in geringer Menge durch Condensation von o-Nitrobenzaldehyd und Benzol mittelst conc. SO_4H_2 (B. **41**, 1845). Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck lagert es sich in das isomere Acridon (S. 547) um (B. **42**, 592). Die gleiche Umwandlung vollzieht sich auch durch gleich-

zeitige Einwirkung von conc. SO_4H_2 und salpetriger Säure, wahrscheinlich unter intermediärer Bildung von Nitroso-o-hydroxylaminobenzophenon (B. **42**, 1716); vgl. die analoge Aufspaltung des Anthranils (S. 295), sowie die Umlagerung des c-Methylanthranils in Indoxyl (S. 263). Als Abkömmlinge des Phenylanthranils sind eine Reihe von Verbindungen zu betrachten, die durch Condensation von o-Nitrobenzaldehyd mit tertiären Anilinen und Phenolen mittelst conc. Salzsäure erhalten wurden (B. **42**, 1714).

Amidobenzophenone entstehen aus Nitrobenzophenonen, aus Benzoësäure mit Dimethylanilin und P_2O_5, Benzoylchlorid, Phtalanil und $ZnCl_2$ (B. **14**, 1838) u. a. m. o-, m-, p-**Amidobenzophenon**, F. 106°, 87° und 124°. o-Amidobenzophenon entsteht auch aus Toluolsulfonanthranilsäurechlorid mit Benzol und $AlCl_3$ und Verseifung des dabei entstehenden Toluolsulfonamidobenzophenons (B. **35**, 4273; **39**, 4332), sowie aus dem Amid der o-Benzoylbenzoësäure durch Natriumhypobromit (B. **27**, 3483; A. **291**, 8); ein Gemisch von o- und p-Aminobenzophenon in Form ihrer Benzoylderivate $C_6H_5CONHC_6H_4COC_6H_5$ erhält man durch intramoleculare Atomwanderung aus dem zunächst entstehenden Dibenzoylanilin $(C_6H_5CO)_2NC_6H_5$ beim Erhitzen von Anilin mit 2 Mol. Benzoylchlorid auf 220° (C. 1903 I, 924; 1904 I, 1404). o-Amidobenzophenoxim, F. 156°, lagert sich mit Salzsäure bei höherer Temperatur in o-Phenylenbenzamidin um (B. **24**, 2385). Acetyl-o-amidobenzophenon, F. 89°. p-**Dimethylamidobenzophenon**, p-*Benzoyldimethylanilin*, F. 90°, entsteht auch aus Malachitgrün mit conc. Salzsäure bei 180° (A. **217**, 257; B. **21**, 3293; A. **307**, 307), sowie durch Erhitzen der Dimethylanilinphtaloylsäure (S. 551). Weitere Derivate des p-Amidobenzophenons s. A. **311**, 147.

Ringbildungen des o-Amidobenzophenons. 1. Erhitzt man o-Amidobenzophenon mit Bleioxyd, so geht es in *Acridon* über (B. **27**, 3484). 2. Behandelt man o-Amidobenzophenon mit salpetriger Säure, so bildet sich *Fluorenon* oder *Diphenylenketon* (B. **27**, 3484). 3. o-Amidobenzophenonoxim giebt mit salpetriger Säure leicht *Phenylindoxazen* (B. **26**, 1667). 4. Acetyl-o-amidobenzophenon condensirt sich beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak zu *α-Phenyl-β-methylchinazolin* (B. **25**, 3082) und giebt 5. mit Essigsäureanhydrid *Acetylphenylisindazol* (B. **24**, 2383; **29**, 1255). 6. Mit Aceton und Natronlauge condensirt sich o-Amidobenzophenon zu *α-Methyl-γ-phenylchinolin* (B. **18**, 2405); 7. o-Amidobenzophenonchlorhydrat giebt beim Erhitzen *Anhydro-bis-o-amidobenzophenon* (B. **29**, 1272).

	Ausgangsstoff	Reagens	Produkt	Name
1.	$NH_2[2]C_6H_4 \diagup CO$, C_6H_5	$\xrightarrow{PbO}$	$NH\langle^{C_6H_4}_{C_6H_4}\rangle CO$	Acridon
2.	$NH_2[2]C_6H_4$, C_6H_5 CO	$\xrightarrow[-N_2-2H_2O]{NO.OH}$	C_6H_4, C_6H_4 CO	Fluorenon oder Diphenylenketon
3.	$C_6H_4\langle^{C(C_6H_5):N.OH}_{NH_2}$	$\xrightarrow[-N_2-2H_2O]{NO.OH}$	$C_6H_4\langle^{C(C_6H_5)}_{O}\rangle N$	Phenylindoxazen
4.	$C_6H_4\langle^{CO.C_6H_5}_{NH.CO.CH_3}$	$\xrightarrow{NH_3}$	$C_6H_4\langle^{C(C_6H_5):N}_{N=\!=\!=CCH_3}$	α-Phenyl-β-methylchinazolin
5.	$C_6H_4\langle^{C(C_6H_5):N.OH}_{NH.CO.CH_3}$	$\rightarrow$	$C_6H_4\langle^{C(C_6H_5)=}_{N(COCH_3)}\rangle N$	Acetylphenylisindazol
6.	$C_6H_4\langle^{CO.C_6H_5}_{NH_2}$	$\xrightarrow{CH_3CO.CH_3}$	$C_6H_4\langle^{C(C_6H_5):CH}_{N=\!=\!=C.CH_3}$	α-Methyl-γ-phenylchinolin
7.	$2C_6H_4\langle^{COC_6H_5}_{NH_2}$	$\xrightarrow{-2H_2O}$	$C_6H_4\langle^{C(C_6H_5):N}_{N:C(C_6H_5)}\rangle C_6H_4$	Anhydro-bis-o-amidobenzophenon.

Diamidobenzophenone. o_2-, m_2-, p_2-**Diamidobenzophenon**, F. 134°, 173° und 239°. Das o_2-Diamidobenzophenon geht mit salpetriger Säure in Xanthon (s. d.) und o-Oxyfluorenon über (B. **28**, 111). Das p_2-Diamidobenzophenon giebt substantive Baumwollfarbstoffe (B. **22**, 988).

Tetramethyl-p_2-diamidobenzophenon (Michler'sches Keton) $CO[C_6H_4[4]N(CH_3)_2]_2$, F. 173°, entsteht durch Spaltung von Hexamethylpararosanilin (S. 562) beim Erhitzen mit Salzsäure (B. **19**, 109). Es wird durch Einwirkung von $COCl_2$ auf Dimethylanilin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid technisch dargestellt. Salpetrige Säure wandelt es in Nitrosotrimethyldiamidobenzophenon um (B. **24**, 3198). Mit Dimethylanilin und PCl_3 behandelt bildet es *Methylviolett* (S. 563), mit Phenylnaphtylamin sog. *Victoriablau*. Oxim, F. 233° (B. **19**, 1852). Phenylhydrazon, F. 174° (B. **35**, 366). Mit 2 Mol. Dimethylsulfat verbindet sich das Keton zu einem bisquaternären Ammoniumsalz (J. pr. Ch. [2] **66**, 393).

Tetramethyl-p_2-diamidothiobenzophenon $CS[C_6H_4[4]N(CH_3)_2]_2$, F. 202°, entsteht durch Einwirkung von Thiophosgen $CSCl_2$ oder von Schwefelkohlenstoff und $ZnCl_2$ auf Dimethylanilin und von H_2S auf alkoholische Auraminlösung bei 60°. Rubinrote, blauglänzende Blätter oder cantharidengrünes Krystallpulver (B. **20**, 3266, 3290; C. 1898 I, 1029); beim Erhitzen mit alkohol. NH_3 unter Druck bildet es quantitativ Auraminbase.

Tetramethyl-p_2-diamidobenzophenonimid, *Auraminbase* $[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C:NH$, F. 136°, vereinigt sich mit Dimethylsulfat zum methylschwefelsauren Salz des Methylauramins (J. pr. Ch. [2] **66**, 387). Der Farbstoff **Auramin** ist das Chlorhydrat der Auraminbase $[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C:NH_2Cl$ oder einer chinoïden Pseudoform derselben: $NH_2C\begin{smallmatrix}\diagup C_6H_4:N(CH_3)_2Cl \\ \diagdown C_6H_4N(CH_3)_2\end{smallmatrix}$ (A. **381**, 234). Das Auramin entsteht aus Tetramethyldiamidobenzophenon durch Erhitzen mit Chlorammonium und Chlorzink, sowie aus p-Dimethylamidobenzamid mit Dimethylanilin und $ZnCl_2$ (B. **28**, R. 86). Ganz ähnliche Farbstoffe entstehen mit primären Anilinen und Diaminen (B. **20**, 2844; **28**, R. 65; vgl. C. 1900 I, 1180). Das Auramin bildet goldgelbe Blättchen, ist wichtig für die Baumwollfärberei, da es mit Tannin gebeizte Baumwolle schön gelb färbt. Es giebt mit CNK das Nitril des Tetramethyldiamidodiphenylglycocolls (B. **27**, 3294).

o,m-, o,p-, m,p-**Diamidobenzophenon**, F. 80°, 128° und 126° (A. **283**, 149; B. **28**, 111).

Benzophenon-o-sulfosäure $C_6H_5COC_6H_4[2]SO_3H$ aus o-Sulfobenzoësäureanhydrid mit Benzol und Aluminiumchlorid (B. **33**, 3486).

Benzophenon-3,3(?)-disulfosäure $(SO_3HC_6H_4)_2CO$, Chlorid, F. 138° (C. 1898 II, 347).

Oxybenzophenone entstehen: 1. aus Amidobenzophenonen, wobei die o-Amidobenzophenone (S. 547) hauptsächlich in Fluorenone übergehen. 2. Durch Aufspaltung von Xanthonen, die man als cyclische Phenylaether von o_2-Dioxybenzophenonen auffassen kann, mit Kalihydrat. 3. Aus Benzoësäuren oder Oxybenzoësäuren und Phenolen durch Condensation mittelst Chlorzink oder Phosphoroxychlorid (B. **26**, R. 587), Schwefelsäure oder Zinntetrachlorid (B. **23**, R. 43, 188; **24**, 967). 4. Aus Phenolen mit Benzoylchlorid, Zinkstaub oder Chlorzink oder Aluminiumchlorid (B. **12**, 261). 5. Aus Phenolen oder ihren Benzoylestern mit Benzotrichlorid und Zinkoxyd (B. **10**, 1969). 6. Aus Benzotrichlorid und Phenolen mit Alkalien (B. **24**, 3677). 7. Aus den Phenolcarbonsäurechloriden bez. deren Methyl-, Acetyl- oder Carbmethoxy-Derivaten durch Condensation mit Benzol und $AlCl_3$ (A. **346**, 381; B. **42**, 1015).

Oxybenzophenone, die in einem Benzolrest nur ein Hydroxyl enthalten. o-**Oxybenzophenon**, o-*Benzoylphenol*, F. 41°, entsteht nach Bildungsweise 6. neben Benzoësäurephenylester; ferner durch Aufspaltung des Phenylindoxazens (B. **29**, R. 350); am besten stellt man es aus Methylsalicylsäurechlorid mit Benzol und Aluminiumchlorid dar (B. **35**, 2811). o-Methoxybenzophenon, F. 39° s. B. **41**, 332. o-Oxybenzophenonanil, F. 138°, s. S. 545. m-**Oxybenzophenon**, F. 116°, nach Bildungsweise 1., 4., 5. und 7. (B. **25**, 3533); m- und p-Methoxybenzophenon, F. 37° und 61°, Kp. 343° und 355°, aus m- und p-Methoxybenzoylchlorid mit Benzol und $AlCl_3$ (B. **35**, 2813). o_2-, m_2-, p_2-**Dioxybenzophenon**, F. 173°, 170°, 210°, und o,m-, o,p-**Dioxybenzophenon**, F. 126°, 151°, entstehen aus den entsprechenden Diamidobenzophenonen. o_2-Dioxybenzophenon entsteht auch aus seinem Anhydrid, dem Xanthon oder Diphenylenketonoxyd, bei vorsichtigem Schmelzen mit Kali (B. **19**, 2609). o,p- und p_2-Dioxybenzophenon bilden sich auch durch Condensation von Salicylsäure und Phenol mit Zinntetrachlorid (A. **354**, 177). p_2-Dioxybenzophenon tritt bei der Spaltung von Aurin, Benzaurin, Phenolphtaleïn, Rosanilin beim Erhitzen mit Wasser oder Aetzkali auf (B. **16**, 1931). m,p-**Dioxybenzophenon**, F. 206°, aus der Diamidoverbindung.

Oxybenzophenone, die an einem Benzolrest mehr als ein Hydroxyl enthalten, werden hauptsächlich nach Bildungsweise 3. bereitet. Hervorgehoben seien die aus Pyrogallussäure oder Gallussäure erhaltenen Ketone, welche ähnlich wie Alizarin, auf Beizen ziehende Farbstoffe sind (B. **30**, 2590). Der aus Benzoësäure und Pyrogallol bereitete Farbstoff $(HO)_3[2,3,4]C_6H_2COC_6H_5$ wird als *Alizaringelb* A., F. 140°, in den Handel gebracht (A. **269**, 295; B. **32**, 1686). Mit letzterem isomer ist das 3,4,5-**Trioxybenzophenon**, F. 176°, das aus Tricarbmethoxygalloylchlorid, Benzol und $AlCl_3$ erhalten wird (B. **42**, 1015).

2,5-**Dioxybenzophenon** $C_6H_5COC_6H_3[2,5](OH)_2$, F. 125°, entsteht aus Benzaldehyd und Chinon im Sonnenlicht (B. **24**, 1340; **41**, 143; S. 222). o_2,p_2-**Tetraoxybenzophenon** $[(OH)_2C_6H_3]_2CO$ wird durch Verschmelzen von Fluoresceïnchlorid (S. 574) mit Natron erhalten; es geht beim Erhitzen in *Dioxyxanthon* über (B. **32**, 2103). 2,5,2',5'-**Tetramethoxybenzophenon**, F. 109°, aus Jodhydrochinondimethylaether, Mg und CO_2 (B. **41**, 4423).

In der Cotorinde und der Paracotorinde, die aus Bolivia stammen und therapeutische Verwendung finden, kommen eine Reihe von Benzophenonabkömmlingen vor: **Cotoïn** $C_6H_5CO.C_6H_2(OH)_2(OCH_3)$, F. 130°, **Hydrocotoïn** $C_6H_5CO.C_6H_2(OH)(OCH_3)_2$, F. 98° (C. 1898 I, 667), **Methylhydrocotoïn** $C_6H_5CO.C_6H_2(OCH_3)_3$, F. 113° (B. **25**, 1119; **26**, 2340; **27**, 419), die Methylaether des Benzoylphloroglucins sind, und **Protocotoïn** $(CH_3O)_2(HO).C_6H_2.CO.C_6H_3(O_2CH_2)$, F. 141°, sowie **Methylprotocotoïn** $(CH_3O)_3.C_6H_2.CO.C_6H_3(O_2CH_2)$, F. 134°, Derivate des 1,3,5-Trioxybenzoprotocatechons. Bei der Oxydation von Protocotoïn mit Permanganat entsteht Acetopiperon (S. 317; B. **34**, 1468; vgl. auch C. 1907 I, 817). Mit diesen Verbindungen aufs engste verknüpft ist nach neueren Untersuchungen (B. **39**, 4014) das bereits (S. 329 und 330) erwähnte **Maclurin** $(OH)_2[3,4]C_6H_3.CO.C_6H_2[2,4,6](OH)_3$, das beim Erhitzen mit conc. KOH in Protocatechusäure und Phloroglucin zerfällt. Der durch Methyliren mit Dimethylsulfat entstehende Pentamethylaether, F. 157°, ist synthetisch aus Veratroylchlorid, Phloroglucintrimethylaether und $AlCl_3$ gewonnen worden (B. **39**, 4022).

4. Carbonsäuren der Diphenylmethangruppe.

Diese Carbonsäuren zerfallen in drei Gruppen: A. *Diphenylmethancarbonsäuren*, B. *Benzhydrolcarbonsäuren*, C. *Benzophenoncarbonsäuren*.

ms-Diphenylmethancarbonsäure = Diphenylessigsäure, vgl. S. 580.

A. Diphenylmethancarbonsäuren: o-, m-, p-**Benzylbenzoësäure** $C_6H_5.CH_2.C_6H_4CO_2H$, F. 117°, 107° und 154°. Die o-Benzylbenzoësäure giebt mit SO_4H_2 erwärmt *Anthranol* (s. d.) (B. **25**, 3022; **27**, 2789; A. **291**, 17; B. **9**, 633). o-**Cyandiphenylmethan**, F. 19°, Kp. 313°, entsteht aus o-Cyanbenzylchlorid mit Benzol und Aluminiumchlorid und aus o-Amidodiphenylmethan.

Benzyliso- und -terephtalsäure $C_6H_5.CH_2.C_6H_3(CO_2H)_2$ (B. **9**, 1765).

Diphenylmethan-o$_2$-dicarbonsäure $CH_2(C_6H_4[2]CO_2H)_2$, F. 254°, entsteht durch Reduction des Lactons der Benzhydrol-o$_2$-dicarbonsäure und des Dilactons der Benzophenon-o$_2$-dicarbonsäure. Sie wird durch conc. Schwefelsäure in Anthranolcarbonsäure verwandelt (A. **242**, 253). **Diphenylmethan-m$_2$-dicarbonsäure**, F. 220—225°. **Diphenylmethan-p$_2$-dicarbonsäure**, F. 290° (B. **27**, 2324). **Diphenylmethan-o,p-dicarbonsäure**, F. 220° (A. **309**, 115).

Methylendigallussäuren $CH_2[C_6H(OH)_3COOH]_2$ s. B. **31**, 259.

B. Benzhydrolcarbonsäuren: **Benzhydrol-o-säurelacton**, *Phenylphtalid* $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH-C_6H_5\\ \diagdown \\ [2]COO\end{matrix}\right.$, F. 115°, entsteht durch Reduction der o-Benzoylbenzoësäure und durch Zerfall der Benzhydrol-o$_2$-dicarbonsäure in der Hitze. Die dem Lacton entsprechende Säure ist nicht existenzfähig, wohl aber sind ihre Salze bekannt. Durch PCl_5 wird das Lacton in Anthrachinon umgewandelt (B. **21**, 2005). o-**Cyanbenzhydrol** $C_6H_5CH(OH)C_6H_4[2]CN$ wird aus o-Cyandiphenylchlormethan $C_6H_5CHCl.C_6H_4CN$, dem Einwirkungsproduct von Chlor auf Cyandiphenylmethan, erhalten (B. **29**, 1315). m- und p-**Benzhydrylbenzoësäure**, F. 121° und 164° (A. **220**, 242). p-**Tolylphtalid**, F. 129°, und Homologe s. A. **234**, 237. **Oxyphenylphtalid** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CHC_6H_4OH\\ \diagdown \\ COO\end{matrix}\right.$, F. 180°, entsteht aus Phtalaldehydsäure (S. 340), Phenol und Schwefelsäure (73 pct.) (B. **27**, 2632; B. **31**, 2790).

Benzhydrol-o$_2$-lactoncarbonsäure $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH-C_6H_4CO_2H\\ \diagdown \\ COO\end{matrix}\right.$, F. 202°, entsteht aus dem Lacton der Benzhydroltricarbonsäure $(HOOC.C_6H_4)_2C(OH)COOH$, dem Einwirkungsproduct von Alkalien auf Diphtalylsäure (S. 593), durch Erwärmen (A. **224**, 233).

C. Benzophenoncarbonsäuren entstehen 1. durch Oxydation der Alkyldiphenylmethane, Alkylbenzophenone, Diphenylmethancarbonsäuren und Benzhydrolcarbonsäuren; 2. aus Benzoylchlorid, Benzoësäureanhydrid und $ZnCl_2$ (B. **14**, 647); 3. aus Phtalsäureanhydrid, Benzol und $AlCl_3$ (B. **41**, 3627).

o-**Benzoylbenzoësäure** $C_6H_5.CO.C_6H_4[2]CO_2H + H_2O$, F. 127° (wasserfrei), entsteht durch Oxydation aus o-Tolylphenylmethan, o-Methylbenzophenon, o-Benzyl- und o-Benzhydrylbenzoësäure; sie wird nach Bildungsweise 3. dargestellt. Mit P_2O_5 erhitzt geht sie in Anthrachinon, mit Zinkstaub erhitzt in Anthracen über. Mit Benzol und Aluminiumchlorid bildet sie Diphenylphtalid (S. 570), mit Phenol und $SnCl_4$: Benzolphenolphtalid (S. 571). Mit Essigsäureanhydrid erwärmt (B. **14**, 1865) geht sie über in: **Acetylbenzoylbenzoësäure** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]C(C_6H_5)\diagdown OCOCH_3\\ [2]CO \quad\quad >O\end{matrix}\right.$, F. 117° (vgl. Acetyllaevulin-

säure u. a. m.) (C. 1900 I, 260). Oximanhydrid, F. 162°, aus Benzoylbenzoësäure mit salzsaurem Hydroxylamin, giebt bei 130° Phtalanil (B. **26**, 1262, 1795). Phenyllactazam $C_6H_4\begin{cases}[1]C(C_6H_5):N \\ [2]CO - \quad -NC_6H_5\end{cases}$, F. 181° (B. **18**, 805).

Aus gechlorten Phtalsäureanhydriden wurden mit Benzol und Aluminiumchlorid gechlorte Benzoylbenzoësäuren (A. **238**, 338), aus Phtalsäureanhydrid mit Toluol und anderen Methylbenzolen homologe Methylbenzoylbenzoësäuren bereitet (B. **19**, R. 686; A. **311**, 178). Phtalsäureanhydrid und Dimethylanilin geben: **Dimethylanilinphtaloylsäure** $C_6H_4(COOH)COC_6H_4N(CH_3)_2$, F. 205° (A. **307**, 305). Umwandlungs- und Substitutionsproducte dieser Säure s. C. 1901 I, 631, 944 u. a. O.

m-**Benzoylbenzoësäure** $C_6H_5.CO.C_6H_4[3]CO_2H$, F. 161°, entsteht aus Isophtalsäurechlorid, Benzol und Aluminiumchlorid (A. **220**, 236; B. **13**, 320). p-**Benzoylbenzoësäure**, F. 194°, nach Bildungsweise 1. dargestellt (B. **9**, 92).

Benzophenon-o₂-dicarbonsäure $CO(C_6H_4[2]CO_2H)_2$ schmilzt unregelmässig bei 150—200° unter Uebergang in das Dilacton. Sie entsteht durch Oxydation der Benzhydrol-o_2-lactoncarbonsäure mit MnO_4K. **Benzophenondicarbonsäuredilacton** $\begin{matrix} CCO & OCO \\ \dot{C}_6H_4-C- & \dot{C}_6H_4 \end{matrix}$, F. 212°, entsteht auch beim Kochen der wässerigen Lösung der Säure, sowie durch Erwärmen der alkoholischen Lösung mit Salzsäure (A. **242**, 246). o,p- und p_2-**Benzophenondicarbonsäure**, F. 235° und über 360° (A. **309**, 98; **311**, 96). **Phtaloylsalicylsäure** $COOHC_6H_4COC_6H_3(OH)COOH$, F. 244°, entsteht aus Salicylsäuremethylester, Phtalylchlorid und $AlCl_3$ (A. **303**, 280).

Benzoylphtalsäure $C_6H_5COC_6H_3[2,3](COOH)_2$, F. 183° unter Anhydridbildung entsteht aus Hemimellithsäureanhydrid, Benzol und $AlCl_3$ (A. **290**, 217), giebt mit conc. SO_4H_2 Anthrachinoncarbonsäure. 1,3,4-**Benzoylphtalsäure**, F. 189°, wird durch Oxydation von o-Xyloylbenzoësäure erhalten (A. **312**, 99).

Benzyldiphenyle $C_6H_5CH_2C_6H_4.C_6H_5$ entstehen aus Diphenyl, Benzylchlorid und Zinkstaub. p-**Benzyldiphenyl**, F. 85°, $Kp._{100}$ 285°. **Isobenzyldiphenyl**, F. 54°, $Kp._{110}$ 283—287° (B. **14**, 2242)

p-**Phenylbenzyl-o-benzoësäure** $C_6H_5[4]C_6H_4[1]CH_2[2]C_6H_4[1]CO_2H$, F. 184°, und p-**Phenylbenzhydryl-o-benzoësäure** $C_6H_5[4]C_6H_4[1]CH(OH).C_6H_4[2]CO_2H$, F. 204°, entstehen durch Reduction von p-**Phenylbenzoyl-o-benzoësäure** $C_6H_5[4]C_6H_4[1]CO[2]C_6H_4[1]CO_2H$, F. 225°, dem Einwirkungsproduct von Aluminiumchlorid auf eine Lösung von Diphenyl und Phtalsäureanhydrid in Ligroïn (A. **257**, 96; J. pr. Ch. [2] **41**, 149).

Dibenzylbenzole. Der zweite Benzylrest kann durch dieselben Reactionen, wie der erste Benzylrest in das Benzol und seine Homologen eingeführt werden, also 1. durch Einwirkung von Zinkstaub (B. **9**, 31) oder Aluminumchlorid auf eine Lösung des Benzylchlorides in den Kohlenwasserstoffen, 2. durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzol und Methylal oder Formaldehyd (B. **6**, 221; **37**, 1467), α- und β-**Dibenzylbenzol**, F. 86° und 78°. **Bis-Amidobenzylresorcin** $(NH_2C_6H_4.CH_2)_2C_6H_2(OH)_2$, F. 213°, entsteht als Nebenproduct bei der Condensation von p-Amidobenzylalkohol mit Resorcin durch heisse verd. Schwefelsäure (C. 1903 I, 288).

o_2-**Dibenzhydrylbenzol** $C_6H_4(CHOHC_6H_5)_2$, F. 120°, entsteht aus dem o_2-Dibenzoylbenzol (S. 552) durch Reduction mit Natriumamalgam; durch Einwirkung von Mineralsäuren geht es leicht unter H_2O-Abspaltung in das sym.-**Diphenylphtalan** $C_6H_4\begin{cases}CH\diagdown C_6H_5 \\ \quad >O \\ CH\diagup C_6H_5\end{cases}$, F. 96°, über, das auch synthetisch

aus dem Einwirkungsproduct von C_6H_5MgBr auf Phenylphtalid (S. 550) durch Wasserabspaltung und Reduction erhalten wird (C. 1905 II, 137).

o_2-, m_2- und p_2-**Dibenzoylbenzole**, *Phenylendiphenylketone*, *Phtalophenone* $C_6H_4(COC_6H_5)_2$, F. 146°, 100° und 160°. Die o- und p-Verbindung entstehen durch Oxydation der entsprechenden Dibenzylbenzole (B. **9**, 31). Die m- und p-Verbindung entstehen aus m- und p-Phtalylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid (B. **18**, 320), während aus dem sog. o-Phtalylchlorid: Diphenylphtalid (S. 570) gebildet wird (B. **19**, 146, 154). **1-Amido-2,4-dibenzoylbenzol** $C_6H_3[1]NH_2[2,4](COC_6H_5)_2$, F. 138°, erhält man in Form seiner Benzoylverb. F. 156°, durch Erhitzen von 1 Mol. Anilin mit 3 Mol. Benzoylchlorid durch intramoleculare Atomverschiebung aus dem zunächst entstehenden Dibenzoylamidobenzophenon (vgl. S. 547) (C. 1905 I, 444).

Dibenzoylmesitylen $(CH_3)_3[1,3,5]C_6H(COC_6H_5)_2$, F. 117°, aus Mesitylen, 2 Mol. Benzoylchlorid und $AlCl_3$, giebt bei der Oxydation sym- und as-**Dibenzoylmesitylensäure** $(C_6H_5CO)_2C_6H(CH_3)_2COOH$, F. 222° und 174°, sym- und as-**Dibenzoyluvitinsäure** $(C_6H_5CO)_2C_6H(CH_3)(COOH)_2$, F. 262° und 211°, sowie schliesslich **Dibenzoyltrimesinsäure** $(C_6H_5CO)_2C_6H(COOH)_3$, F. 250° (C. 1902 II, 1181).

III. Triphenylmethangruppe.

Das Triphenylmethan, Tolyldiphenylmethan und Ditolylphenylmethan sind die Stammkohlenwasserstoffe der *Rosanilin*farbstoffe und *Malachitgrüne*, der *Aurine* und *Phtaleine*, aus denen sie durch Umwandlungs- und Abbaureactionen erhalten werden können.

1. **Kohlenwasserstoffe:** Die Bildungsweisen der Triphenylmethankohlenwasserstoffe ergeben sich, wenn man die Reactionen, bei denen das Triphenylmethan entsteht, verallgemeinert.

Triphenylmethan $CH(C_6H_5)_3$, F. 92°, Kp. 358°, entsteht:

1. Durch Einwirkung von Benzalchlorid auf Quecksilberdiphenyl (1872 Kekulé und Franchimont, B. **5**, 907),

2. aus Benzalchlorid, oder Benzotrichlorid und Benzol a) mit Zinkstaub, b) mit $AlCl_3$ (B. **12**, 976, 1468; **14**, 1526),

3. aus Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff und Benzol mit Aluminiumchlorid (A. **194**, 254; **227**, 107; B. **18**, R. 327; vgl. C. 1902 I, 475),

4. aus Chloroform oder Benzalchlorid und Phenylmagnesiumbromid (C. 1906 II, 1262),

5. aus Benzhydrol und Benzol mit P_2O_5 bei 140° (B. **7**, 1204),

6. aus Triphenylcarbinol oder Triphenylcarbinolbromid (S. 555) durch Reduction (B. **37**, 616, 1249; **44**, 441).

7. aus Di- und Triamidotriphenylmethansulfat mit salpetriger Säure und Alkohol (A. **206**, 152). Letztere Reaction ist für den Nachweis des Zusammenhangs von p-Rosanilin mit Triphenylmethan von grundlegender Bedeutung.

Aus Benzol krystallisirt das Triphenylmethan mit *Krystallbenzol* als $CH(C_6H_5)_3+C_6H_6$, F. 75°, ebenso scheidet es sich aus Thiophen, Pyrrol und Anilin mit 1 Mol. des betreffenden Lösungsmittels ab (B. **26**, 853; C. 1906 II, 954). Durch Oxydation geht es in Triphenylcarbinol, durch Reduction mit Wasserstoff und fein verteiltem Nickel bei 220° in Tricyclohexylmethan, $Kp._{20}$ 140° (C. 1909 I, 173), durch Erhitzen

mit Jodwasserstoff und etwas rotem Phosphor auf 280° in Benzol und Toluol über. Beim Erhitzen mit Kalium entsteht Triphenylmethankalium $(C_6H_5)_3CK$, das sich mit CO_2 zu triphenylessigsaurem Kalium verbindet (S. 583).

o-,m-,p-**Methyltriphenylmethan**, *Diphenyl*-o-,m-,p-*tolylmethan* $(C_6H_5)_2CH.C_6H_4CH_3$, F. 83°, 62° und 71°, aus den entsprechenden Carbinolen durch Reduction. Die m-Verbindung wurde aus Leukanilinsulfat mit salpetriger Säure und Alkohol erhalten (A. **194**, 282; vgl. B. **37**, 1245). Das p-Tolyldiphenylmethan lässt sich leicht aus Benzhydrol (S. 542) und Toluol mit Zinntetrachlorid darstellen (B. **37**, 659). **Diphenyl-o-, -m-, -p-xylylmethan,** F. 68°, 61° und 92°, aus Benzhydrol mit o-, m- und p-Xylol durch P_2O_5 (B. **16**, 2360).

Nitrosubstitutionsproducte. m- und p-**Nitrodiphenylmethan** $NO_2.C_6H_4.CH(C_6H_5)_2$, F. 90° und 93°, entstehen aus m- und p-Nitrobenzaldehyd, Benzol und $ZnCl_2$ (B. **21**, 188; **23**, 1622);

p-**Nitrotriphenylmethan** $CH(C_6H_4[4]NO_2)_3$, F. 206°, aus Triphenylmethan mit Salpetersäure (D. 1,5). Mit Natriumalkoholat bildet es wie Tetranitrodiphenylmethan (S. 540) ein intensiv violett gefärbtes Natriumsalz, in alkoholischer Kalilösung löst es sich mit violetter Farbe (B. **21**, 2476). Durch weiteres Nitriren mit Salpeter-Schwefelsäure entsteht o_3p_3-**Hexanitrotriphenylmethan** $CH[C_6H_3(NO_2)_2]_3$, F. 260° u. Z., das durch Reduction mit alkohol. Schwefelammon **Trinitrotriamidotriphenylmethan** liefert (B. **36**, 2779).

p-Trinitrodiphenyl-m-tolylmethan $(NO_2[4]C_6H_4)_2CH.C_6H_3[4]NO_2[3]CH_3$.

Aminoverbindungen entstehen: 1. durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindungen; 2. durch Reduction der entsprechenden Aminocarbinole, der Farbbasen der Malachitgrün- und Rosanilingruppe, als deren *Leukoverbindungen* sie daher auch häufig bezeichnet werden; 3. durch Condensation von Benzhydrol oder Benzaldehyd und Anilinchlorhydrat oder Dimethylanilinchlorhydrat mit P_2O_5 oder $ZnCl_2$. 4. Gemischte Diamidotriphenylmethane erhält man auch auf folgendem Wege: Benzylidenaniline (S. 252) vereinigen sich mit Anilinen zu Amidobenzhydrylphenylaminen: letztere geben durch Einwirkung von aromatischen Aminsalzen die Diamidotriphenylmethane (C. 1900 II, 548):

$$C_6H_5CH{:}NC_6H_5 \xrightarrow{C_6H_5NH_2} C_6H_5CH\begin{cases}C_6H_4NH_2\\NHC_6H_5\end{cases} \xrightarrow[HCl]{C_7H_7NH_2} C_6H_5CH\begin{cases}C_6H_4NH_2\\C_7H_6NH_2\end{cases}.$$

Durch Oxydation mit Chloranil oder PbO_2 und Salzsäure u. a. gehen ihre Salze in die Salze von Farbbasen über, zu denen das Malachitgrün und das Rosanilin gehören, die sich vom Triphenylcarbinol ableiten.

o-**Aminotriphenylmethan** $(C_6H_5)_2CHC_6H_4[2]NH_2$, F. 129°, aus dem entsprechenden Aminocarbinol durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig (B. **37**, 3198).

m-**Aminotriphenylmethan**, F. 120°, aus m-Nitrotriphenylmethan (B. **21**, 189).

p-**Aminotriphenylmethan**, F. 84°, $Kp._{12}$ 248° (B. **37**, 599), entsteht 1. aus p-Nitrotriphenylmethan; 2. aus Benzhydrol, Anilinchlorhydrat und Chlorzink (A. **206**, 155); 3. aus Phenylbenzhydrylamin $(C_6H_5)_2CHNHC_6H_5$ (S. 542) durch Erhitzen mit Anilinchlorhydrat (B. **38**, 1768); p-**Dimethylaminotriphenylmethan** $(C_6H_5)_2CH.C_6H_4[4]N(CH_3)_2$, F. 132°, entsteht aus Benzophenonchlorid und Dimethylanilin, aus Benzhydrol, Dimethylanilin mit P_2O_5 (A. **206**, 113), und aus Benzophenon, Dimethylanilin und Chlorzink (A. **242**, 341). p-**Acetaminotriphenylmethan**, F. 167° (B. **37**, 599).

p_2-Diaminotriphenylmethan $C_6H_5.CH(C_6H_4[4]NH_2)_2$, F. 139°, $+C_6H_6$, F. 106°, die Stammbase des *Leukomalachitgrüns*, entsteht 1. aus Benzalchlorid und Anilin mit Zinkstaub, 2. aus Benzaldehyd, Anilinchlorhydrat mit $ZnCl_2$ bei 120° (B. **15**, 676) oder durch Kochen mit Salzsäure (B. **18**, R. 334; **37**, 2860), 3. durch Reduction von Diaminotriphenylcarbinolchlorid mit Zinkstaub. Diacetylderivat, F. 234°, ist schwer löslich.

p_2-Tetramethyldiaminotriphenylmethan, *Leukomalachitgrün* $C_6H_5.CH[C_6H_4[4]N(CH_3)_2]_2$, ist dimorph und krystallisirt in Blättchen, F. 93—94° oder in Nadeln, F. 102°; die erstere Modification wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol, die zweite aus Benzol rein erhalten. Es entsteht durch Methyliren von p_2-Diamidotriphenylmethan, sowie durch Einwirkung von Benzalchlorid auf Dimethylanilin, technisch wird es durch Condensation von Benzaldehyd und Dimethylanilin mit Salzsäure oder Schwefelsäure (früher Chlorzink oder Oxalsäure) bereitet. Durch Oxydation geht es in p_2-Tetramethyldiaminotriphenylcarbinol, die Basis des Malachitgrüns, über.

Durch Erwärmen mit Bromcyan entsteht aus dem Leukomalachitgrün **Dimethyldicyandiaminotriphenylmethan** $[CH_3N(CN)C_6H_4]_2CHC_6H_5$, F. 163°, das durch Verseifen mit Salzsäure **p_2-Dimethyldiaminotriphenylmethan** $(CH_3NH.C_6H_4)_2CHC_6H_5$, F. 104°, liefert (B. **37**, 637).

o- und m-**Nitro-p_2-diamidotriphenylmethan** entstehen durch Condensation von o- und m-Nitrobenzaldehyd mit Anilinsulfat durch Chlorzink. Die m-Verbindung schmilzt bei 136° (B. **13**, 671; **16**, 1305).

p-Nitro-p_2-diaminotriphenylmethan entsteht aus p-Nitrobenzaldehyd wie die o- und m-Verbindung. Siehe p-Leukanilin weiter unten (B. **15**, 676).

Wie mit Anilin und Dimethylanilin condensiren sich Benzaldehyd und Nitrobenzaldehyde auch mit o- und p-Toluidin (B. **18**, 2094), während m-Toluidin und m-Derivate des Anilins nur dann leicht reagiren, wenn die Amidogrupppe methylirt ist (B. **20**, 1563).

Triaminotriphenylmethane entstehen durch Reduction der Nitro- und Nitroaminotriphenylmethane und der Triaminotriphenylcarbinole; die letzteren sind, wenn die drei Amidogruppen in p-Stellung zu der C(OH)-Gruppe sich befinden, die Rosanilinbasen; ihre Reductionsproducte bezeichnet man auch als die Leukaniline. Die letzteren bilden weisse Niederschläge und gehen bei der Oxydation in die Carbinole über:

o,p_2-Triaminotriphenylmethan oder o-*Leukanilin*,
und m,p_2-Triaminotriphenylmethan oder *Pseudoleukanilin*,
und p_3-Triaminotriphenylmethan oder *Paraleukanilin*,

geben durch Oxydation Farbstoffe, und zwar die o-Verbindung einen braunen, die m-Verbindung einen violetten und die p-Verbindung das Pararosanilin (S. 561). Das p_3-Triaminotriphenylmethan entsteht auch durch Condensation von p-Aminobenzaldehyd mit Anilin und Chlorzink, sein Trisdiazochlorid $CH(C_6H_4.N_2.Cl)_3$ giebt beim Kochen mit Alkohol: Triphenylmethan.

p_3-Triamino-diphenyl-m-tolylmethan, *Leukanilin* $(NH_2[4]C_6H_4)_2.CH.C_6H_3[4]NH_2[3]CH_3$ ist die dem Hauptbestandteil des Rosanilins entsprechende Leukoverbindung, die durch Reduction der entsprechenden Trinitroverbindung und aus den Fuchsinsalzen durch Erhitzen mit

Schwefelammonium auf 120° oder mit Zinkstaub und Salzsäure gewonnen wird. Das Diazosulfat wird durch Kochen mit Alkohol in Diphenyl-m-tolylmethan umgewandelt.

II. **Carbinole** entstehen 1. durch Oxydation der Triphenylmethankohlenwasserstoffe, ihrer Nitro- und Amidoverbindungen, und sind synthetisch in mannigfacher Weise darstellbar.

2. Aus Arylmagnesiumhaloïden a) mit aromatischen Carbonsäureestern oder Benzophenonen (B. **35**, 3024; **36**, 406; **37**, 663, 990):

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_5COOCH_3 + 2C_6H_5MgBr \\ C_6H_5COC_6H_5 + C_6H_5MgBr \end{array}\right\} \longrightarrow (C_6H_5)_3C(OH);$$

b) bei der Einwirkung von CO_2, COS, $COCl_2$, $ClCO_2R$ (B. **36**, 1010, 3005, 3087, 3236) neben anderen Producten:

$$3C_6H_5MgBr \xrightarrow{C'_s} (C_6H_5)_3C(OH).$$

3. Aus Triarylessigsäuren (S. 583) durch CO-Abspaltung beim Behandeln mit conc. Schwefelsäure (B. **37**, 655):

$$(C_6H_5)_2C(C_6H_4CH_3)COOH \xrightarrow{-CO} (C_6H_5)_2C(C_6H_4.CH_3)OH.$$

Triphenylcarbinol $(C_6H_5)_3C.OH$, F. 163°, Kp. über 360°. o-, m- und p-**Tolyldiphenylcarbinol** $(C_6H_5)_2(C_6H_4.CH_3)C.OH$, F. 98°, 65° und 74° (B. **37**, 656, 992, 1245). **Tri-p-tolylcarbinol** $(CH_3C_6H_4)_3C.OH$, F. 96° (B. **37**, 3153).

Diphenylmonobiphenylcarbinol $(C_6H_5)_2C(OH).C_6H_4.C_6H_5$, F. 136°; **Phenyldibiphenylcarbinol** $(C_6H_5.C_6H_4)_2C(OH)C_6H_5$, F. 151°; **Tribiphenylcarbinol** $(C_6H_5.C_6H_4)_3C.OH$, F. 208° s. A. **368**, 298.

Die OH-Gruppe des Triphenylcarbinols und seiner Homologen ist sehr reactionsfähig: durch Alkohole wird Triphenylcarbinol sehr leicht veraethert: Triphenylcarbinolmethylaether $(C_6H_5)_3COCH_3$, F. 82°, die Aether sind mit Säuren leicht verseifbar. Mit Bisulfiten entstehen Salze der Triphenylmethylsulfosäuren $(C_6H_5)_3C.SO_3Na$, mit Anilin Triphenylcarbinolanilin (s. u.), während Anilinchlorhydrat p-Amidotetraphenylmethan (S. 577) liefert, und mit Phenol und Anisol in analoger Weise Tetraphenylmethanderivate sich bilden. Mit Schwefelsäure bilden die Carbinole gefärbte, unbeständige saure Sulfate, deren Beständigkeit mit Einführung von Halogen oder Methoxylen in die Benzolkerne der Carbinole wächst (B. **38**, 1156); besonders characteristisch sind die ebenfalls intensiv gefärbten, gut krystallisirenden Perchlorate der Triphenylcarbinole (B. **43**, 183). Auch mit Pyridin und Chinolin verbindet sich Triphenylcarbinol salzartig (B. **35**, 4007).

Triphenylchlormethan, *Triphenylcarbinolchlorid* $(C_6H_5)_3CCl$, F. 111°, entsteht aus dem Carbinol durch Behandlung mit Salzsäure in Eisessig, mit PCl_5 oder mit Acetylchlorid (B. **36**, 384, 3924), sowie beim Erwärmen von Triphenylessigsäurechlorid (S. 583) mit conc. SO_4H_2 unter Abspaltung von CO; synthetisch wird es aus Benzol und CCl_4 mit Aluminiumchlorid gewonnen (vgl. C. 1902 I, 463). **Triphenylbrommethan**, F. 152°, aus Triphenylmethan in CS_2 mit Brom im Sonnenlicht (A. **227**, 110), oder aus dem Carbinol mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure (B. **42**, 3024). **Triphenyljodmethan**, F. 132°, durch Einwirkung von Jod in CS_2 auf eine Lösung von Triphenylmethyl (S. 598). Seine Lösungen liefern mit Luftsauerstoff unter Jodaus-

scheidung Triphenylmethylperoxyd (S. 598). Mit überschüssigem Halogen vereinigen sich die Triphenylhalogenmethane zu gut krystallisirenden Perhaloïden wie: $(C_6H_5)_3CBr.Br_5$, $(C_6H_5)_3CBr.J_5$, $(C_6H_5)_3CJ.J_5$ etc. (B. **35**, 1831).

Das Halogen ist in den Triphenylhalogenmethanen auffallend locker gebunden, sie verhalten sich in vieler Beziehung wie Metallsalze, indem ihre Lösungen in schwefliger Säure, Pyridin und Aceton den electrischen Strom leiten (B. **43**, 336). Bei der Electrolyse von Triphenylbrommethan in einer Lösung von SO_2 wird es, den Metallsalzen völlig analog, in Brom und das Radical Triphenylmethyl $(C_6H_5)_3C—$ gespalten, das z. T. in das dimere Hexaphenylaethan (S. 599) übergeht (A. **372**, 11). Beim Kochen mit Wasser werden die Triphenylhalogenmethane glatt in Triphenylcarbinol übergeführt; durch Umsetzung mit Silberacetat entsteht Triphenylcarbinolacetat $(C_6H_5)_3COCOCH_3$, F. 88° (B. **36**, 3926), mit Cyankalium Triphenylacetonitril (S. 583).

Das in festem Zustande farblose Triphenylchlormethan löst sich in SO_2 mit gelber Farbe, wobei es sich wahrscheinlich z. T. in die chinoïde Form $(C_6H_5)_2C{:}C_6H_4{<}^{H}_{Cl}$ umlagert. In Uebereinstimmung mit dieser Auffassung lässt sich das p_3-Tribromtriphenylchlormethan durch Krystallisation aus schwefliger Säure unter Platzwechsel eines Brom- und Chloratoms z. T. in das isomere, schwerer lösliche p_3-Monochlordibromtriphenylbrommethan umwandeln, wobei folgende Phasen durchlaufen werden (B. **42**, 406):

$$\begin{matrix}BrC_6H_4\\(BrC_6H_4)_2\end{matrix}{>}CCl \rightarrow \begin{matrix}{}^{Br}_{Cl}{>}C_6H_4\\(BrC_6H_4)_2\end{matrix}{>}C \longrightarrow \begin{matrix}ClC_6H_4\\(BrC_6H_4)_2\end{matrix}{>}CBr.$$

Mit Metallchloriden wie $AlCl_3$, $ZnCl_2$, $SnCl_4$ etc. liefert das Triphenylchlormethan intensiv gefärbte Doppelverbindungen, die ebenso wie die oben erwähnten Carbinolsulfate und -perchlorate wahrscheinlich dem chinoïden Typus angehören. Mit Magnesium und Aether reagirt es unter Bildung des sehr umsetzungsfähigen Triphenylmethylmagnesiumchlorids $(C_6H_5)_3CMgCl$. Durch Einwirkung von Zink oder molecularem Silber oder Kupfer auf die benzolische Lösung von Triphenylchlormethan unter Luftabschluss entsteht Triphenylmethyl bez. Hexaphenylaethan (S. 598). Durch Erhitzen über 280° werden Triphenylchlor- und -brommethan zu Diphenylenphenylmethan $(C_6H_4)_2CHC_6H_5$ condensirt.

Triphenylmethylamin, *Triphenylcarbinolamin* $(C_6H_5)_3C.NH_2$, F. 103°, wird durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine Benzollösung von Triphenylcarbinolbromid, -chlorid oder -jodid bereitet (B. **17**, 442, 741; **35**, 1827). **Triphenylmethylanilin** $(C_6H_5)_3C.NHC_6H_5$, F. 144°, entsteht auch aus Triphenylcarbinol durch Erwärmen mit Anilin in Eisessig (B. **17**, 703, 746; **35**, 3016). Als Abkömmling des Triphenylmethylamins kann man das sog. **Diphenylbenzylsultam** $C_6H_4\begin{cases}[1]C(C_6H_5)_2\\[2]SO_2\end{cases}{>}NH$, F. 210°, betrachten, das sich neben Phenylbenzalsultim (S. 545) bei der Condensation von Pseudosaccharinchlorid mit Benzol und $AlCl_3$ bildet (B. **29**, 2296).

Triphenylmethylhydrazin $(C_6H_5)_3C.NHNH_2$, Chlorhydrat, F. 133°, entsteht neben dem Hydrazotriphenylmethan (s. u.) bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Triphenylchlormethan; mit salpetriger Säure liefert es **Triphenylmethylazid** $(C_6H_5)_3CN{<}^{N}_{\ddot{N}}$, F. 64°, einen auffallend beständigen Ester der Stickstoffwasserstoffsäure (B. **42**, 3024).

Triphenylmethanhydrazobenzol $(C_6H_5)_3CNHNHC_6H_5$, F. 137°, aus Triphenylcarbinol-chlorid oder -bromid mit Phenylhydrazin, wird durch salpetrige Säure zu **Triphenylmethanazobenzol** $(C_6H_5)_3CN{:}NC_6H_5$, F. 114°, oxydirt (B. **36**, 1088).

Hydrazotriphenylmethan $(C_6H_5)_3C.NHNH.C(C_6H_5)_3$, F. 209°, aus Triphenylchlormethan und Hydrazinhydrat. Bei der Oxydation mit Natriumhypobromit zerfällt es unter Zwischenbildung des sehr labilen nicht isolirbaren Azotriphenylmethans in Stickstoff und Triphenylmethyl (S. 599). Durch Brom oder Jod wird es in Triphenylbrom- oder -jodmethan bez. dessen Perhaloïde übergeführt (B. **42**, 3020).

m- und p-**Bromtriphenylcarbinol**, F. 67° und 114°, aus m- und p-Brombenzoësäureester und C_6H_5MgBr. p-**Trichlortriphenylcarbinol**, F. 99°, aus p-Chlorjodbenzol, p-Chlorbenzoësäureester und Mg. p-**Trijodtriphenylcarbinol**, F. 163°, aus dem Tridiazoniumsulfat des p-Rosanilins mit Jod-Jodkalium (B. **38**, 585).

m- und p-**Nitrotriphenylcarbinol** $(C_6H_5)_2C(OH)C_6H_4NO_2$, F. 75° und 98°; die p-Verbindung wird in reinem Zustande aus ihrem Chlorid, dem Condensationsproduct von p-Nitrobenzophenonchlorid mit Benzol und $AlCl_3$ gewonnen (B. **21**, 190; **37**, 604).

p_3-**Trinitrotriphenylcarbinol** $(NO_2[4]C_6H_4)_3.C.OH$, F. 171°, entsteht aus p_3-Trinitrotriphenylmethan mit Chromsäure in Eisessig. Durch Reduction geht es in p-Rosanilin über.

Aminotriphenylcarbinole. Von diesen Verbindungen beanspruchen das p_2-Diaminotriphenylcarbinol und die p_3-Triaminocarbinole eine besondere Bedeutung. Das p_2-Tetramethyldiaminotriphenylcarbinol ist die Malachitgrünbasis, das p_3-Triaminotriphenylcarbinol die p-Rosanilinbasis. Die freien Aminocarbinole selbst sind farblos. Beim Erwärmen mit Säuren entstehen unter Abspaltung von Wasser Farbsalze, die sich auch unmittelbar bei der Oxydation der Salze der Leukoverbindungen bilden und in diese letzteren durch Reduction übergehen. So giebt das p-Leukanilinchlorhydrat bei der Oxydation p-Rosanilinchlorid, aus dem Basen das farblose p_3-Triaminotriphenylcarbinol abscheiden, mit Salzsäure geht letzteres wieder in p-Rosanilinchlorid über:

$$\begin{matrix}NH_2[4]C_6H_4\\NH_2[4]C_6H_4\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}C_6H_4[4]NH_2HCl\\H\end{matrix} \underset{O}{\overset{2H}{\rightleftarrows}} \begin{matrix}NH_2[4]C_6H_4\\NH_2[4]C_6H_4\end{matrix}\!\!>C{:}C_6H_4{:}NH_2Cl \underset{KOH}{\overset{HCl}{\rightleftarrows}} \begin{matrix}NH_2C_6H_4\\NH_2C_6H_4\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}C_6H_4NH_2\\OH\end{matrix}$$

Nur diejenigen Mono-, Di- und Triamidotriphenylcarbinole sind zur Bildung gefärbter Salze unter Abspaltung von Wasser befähigt, die mindestens eine Amidogruppe in p-Stellung enthalten. Farbstoffe entstehen nur bei Anwesenheit von zwei p-ständigen Amidogruppen.

Bei vorsichtiger Umsetzung der Farbstoffsalze mit Natronlauge entstehen in erster Phase die mehr oder weniger unbeständigen *Methylenchinonimid*-Basen $Ar_2C{:}C_6H_4{:}NR$ oder $Ar_2C{:}C_6H_4{:}NR_2OH$ (vgl. Methylenchinone S. 308), welche in zweiter Phase durch Wasseranlagerung oder Umlagerung in die Aminocarbinole übergehen. — Diese auch bei den einfachsten p-Aminocarbinolen eintretenden Reactionen wiederholen sich bei den p-Oxytriphenylcarbinolen in ähnlicher Weise (vgl. S. 565, 572). Hiernach kann man das *Diphenylchinomethan* (S. 566) als Grundsubstanz der Farbstoffe der Triphenylmethanreihe betrachten, welches demgemäss mit Beziehung

auf den wichtigsten Farbstoff der Reihe als Fuchson bezeichnet wird (B. **37**, 2848):

$(C_6H_5)_2C:C_6H_4:O$	$(C_6H_5)_2C:C_6H_4:NH$	$(C_6H_5)_2C:C_6H_4:NH_2Cl$
Fuchson	[Fuchsonimin]	Fuchsonimoniumchlorid.

p-Aminotriphenylcarbinol $HO.C(C_6H_5)_2C_6H_4NH_2$ aus seinem Acetylderivat, das durch Oxydation von Acetamidotriphenylmethan (S. 553) mit PbO_2 entsteht; es bildet mit HCl zunächst die schwach bez. nicht gefärbten Salze $HO.C(C_6H_5)_2C_6H_4NH_2.HCl$ und $ClC(C_6H_5)_2C_6H_4NH_2.HCl$, die beim Erhitzen unter Abspaltung von H_2O bez. HCl in die stark gefärbten Salze der sauerstofffreien Base übergehen; letztere, das Anhydro-p-amidotriphenylcarbinol (*Fuchsonimin* s. o.), ist in freiem Zustande dimolecular $[(C_6H_5)_2 C:C_6H_4:NH]_2$ und farblos; ihre Salze werden auch aus dem Condensationsproducte von p-Amidobenzophenon mit Phenylmagnesiumbromid gewonnen (B. **37**, 597).

p-Anilinotriphenylcarbinol, farblos, entsteht durch Wasseraufnahme aus der Anhydrobase, dem **Diphenylmethylenchinonphenylimin**, *Fuchsonanil* (s. o.) $(C_6H_5)_2C:C_6H_4:NC_6H_5$, rote Prismen, F. 133—138°; zur Darstellung des letzteren erhitzt man Diphenyl-p-anisylcarbinolanilid $(C_6H_5)_2C(NHC_6H_5)C_6H_4OCH_3$ mit org. Säuren (Benzoësäure) (B. **37**, 608).

p-Dimethylaminotriphenylcarbinol $(CH_3)_2N.C_6H_4C(OH)(C_6H_5)_2$, F. 93°, aus p-Dimethylaminophenylmagnesiumbromid mit Benzophenon oder Benzophenonchlorid, Dimethylanilin und $ZnCl_2$ (B. **36**, 4296; **37**, 2857).

o-Aminotriphenylcarbinol, F. 121°, aus Anthranilsäureester und C_6H_5MgBr; liefert bei längerem Erhitzen unter Wasserabspaltung Phenylacridin. Das Chlorhydrat des Carbinolchlorids giebt beim Behandeln mit Pyridin eine der entsprechenden p-Verbindung analoge Anhydroverbindung $(C_{19}H_{15}N)_2$, F. 250° u. Z. (B. **37**, 3191).

m-Aminotriphenylcarbinol, F. 155° (B. **21**, 190).

p_2-Diaminotriphenylcarbinol $(NH_2C_6H_4)_2C(OH)C_6H_5$, farblose Krystalle, wird am besten durch Oxydation des Diacetdiaminotriphenylmethans (S. 554) durch Oxydation mit MnO_2, Verseifung und Reinigung über den Methylaether, F. 161—163°, gewonnen; es geht beim Erhitzen durch H_2O-Abspaltung in die unbeständige Methylenchinoniminbase (*Aminofuchsonimin*) über, deren Salze violettrote, dem Fuchsin ähnliche Farbstoffe sind (B. **37**, 2859).

p_2-Dimethyldiaminotriphenylcarbinol $(CH_3NH.C_6H_4)_2C(OH)C_6H_5$, F. 95°, wird durch Verseifung des cyanirten Carbinols $[CH_3N(CN)C_6H_4]_2C(OH)C_6H_5$ gewonnen, das aus dem entsprechenden Triphenylmethanderivat (S. 554) durch Oxydation mit Permanganat in Acetonlösung entsteht (B. **37**, 641).

p_2-Tetramethyldiaminotriphenylcarbinol $C_6H_5.C(OH)[C_6H_4[4]N(CH_3)_2]_2$, F. 132°, farblose Krystalle aus Benzol, entsteht aus den Salzen der entsprechenden chinoïden Ammoniumbase, den *Malachitgrünen*, durch Fällen mit Alkalien und durch Oxydation einer alkoholischen Lösung des p_2-Tetramethyldiamidotriphenylmethans mit Chloranil (A. **206**, 130), sowie auch aus p-Dimethylamidophenylmagnesiumbromid mit Benzoësäureester (B. **36**, 4296).

Methylaether $C_6H_5C(OCH_3)[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, F. 151° (B. **33**, 3356; **37**, 2867). Jodmethylat $C_6H_5C(OCH_3)[C_6H_4N(CH_3)_3J]_2 + 2H_2O$ wird durch Erhitzen von p_2-Diamidotriphenylcarbinol und p_2-Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol mit Jodmethyl und Methylalkohol erhalten.

Versetzt man das p_2-Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol mit Säuren, so löst es sich in der Kälte fast farblos auf; bei längerem Stehen, rascher beim Erwärmen färbt sich die Lösung grün unter Bildung der grünen Salze der chinoïden Ammoniumbase: der *Malachitgrüne* (B. **12**, 2348; **33**, 298).

Malachitgrün, *Bittermandelölgrün* $C_6H_5C\begin{matrix}\diagup C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_4{=}N(CH_3)_2Cl\end{matrix}$ entsteht durch Einwirkung von Chlorzink auf ein Gemisch von Benzotrichlorid und Dimethylanilin oder auf ein Gemisch von Benzoylchlorid und Dimethylanilin (A. **206**, 137).

In der Technik verfährt man so, dass man zunächst das Leukomalachitgrün bereitet und dessen Chlorhydrat mit Bleisuperoxyd oxydirt. Während Benzoësäure sich mit Dimethylanilin nicht condensiren lässt, erhält man aus ortho-methylirten Benzoësäuren mit tert. Anilinen glatt dem Malachitgrün entsprechende grüne Farbstoffe (C. 1899 I, 1089).

In den Handel kommt das durch seine Farbstärke ausgezeichnete Malachitgrün meist als Chlorzinkdoppelsalz $(C_{23}H_{25}N_2Cl)_3.2ZnCl_2 + 2H_2O$ oder Oxalat $(C_{23}H_{25}N_2)_2 3C_2O_4H_2$.

Geschichte. Das Malachitgrün oder Bittermandelölgrün wurde 1877 von O. Fischer durch Oxydation von p_2-Tetramethyldiamidotriphenylmethan erhalten. Letztere Verbindung hatte er durch Condensation von Benzaldehyd mit Dimethylanilin gewonnen. 1878 lehrte Döbner die Bildung des Malachitgrüns aus Benzotrichlorid und Dimethylanilin kennen.

Brillantgrün, *Solidgrün, Neu-Victoriagrün* ist die aus Diaethylanilin und Benzaldehyd bereitete, dem Malachitgrün entsprechende Tetraaethylverbindung (B. **14**, 2521). Die Farbe ist gelbstichiger als Malachitgrün.

Säuregrün wird der aus Benzaldehyd und Benzylaethylanilin durch Condensation, Oxydation und Sulfurirung erhaltene Farbstoff genannt; die Sulfogruppen stehen im Benzylrest (B. **22**, 588).

Nitromalachitgrüne wurden von o-, m- und p-Nitrobenzaldehyd und Dimethylanilin ausgehend erhalten (B. **15**, 682). o-**Aminomalachitgrün** färbt blau; die Farbbase entsteht aus dem Urethan des o-Aminoleukomalachitgrüns $CO_2C_2H_5.NH[2]C_6H_4CH[C_6H_4{:}N(CH_3)_2]_2$ durch Oxydation und Verseifung (B. **36**, 2776). Weitere substituirte Malachitgrüne s. B. **39**, 2041.

o,p'-, m,p'-, o,m'- und m,m'-**Tetramethyldiaminotriphenylcarbinol**, F. 170°, 140°, 184° und 129°, sind aus den entsprechenden Amidobenzophenonen durch Umsetzung mit C_6H_5MgBr oder $(CH_3)_2NC_6H_4MgJ$ erhalten worden (A. **354**, 195).

Triaminotriphenylcarbinole. Das p_3-*Triaminotriphenylcarbinol*, das p_3-*Triaminodiphenyl*-m-*tolylcarbinol* und die methylirten, aethylirten, benzylirten und phenylirten Abkömmlinge derselben sind für die Teerfarbentechnik von hervorragender Bedeutung. Ihre Salze mit einem Aequivalent Säure, Salzsäure oder Essigsäure, bilden die Gruppe der sogenannten Rosanilinfarbstoffe im engeren Sinne. Wie das Malachitgrün sind auch die Rosanilinfarbstoffe frei von Carbinolsauerstoff, da die Salzbildung von einer intramolecularen Anhydrid- oder Methylenchinoniminbildung (vgl. S. 557) begleitet ist. Die aus diesen Salzen mit Alkalien abgeschiedenen freien Carbinole sind farblos, röten sich aber an der Luft. Bei vorsichtiger Behandlung des p-Rosanilins mit Natronlauge erhält man zunächst ein Polymeres der sauerstofffreien Methylen-

chinoniminbase (des p_2-*Diaminofuchsonimins*) in schwach gefärbten Nädelchen; andrerseits entsteht beim Erhitzen des p_3-Triaminotriphenylcarbinols im H-Strom auf 200° eine ebenfalls sauerstofffreie Base als rote amorphe Masse, die mit Säuren das Pararosanilin quantitativ regenerirt (B. **37**, 1183, 2867). Diese Verhältnisse lassen sich durch folgendes Schema wiedergeben:

$$(NH_2C_6H_4)_2C(OH)C_6H_4NH_2 \longleftrightarrow [(NH_2C_6H_4)_2C{:}C_6H_4{:}NH]x \longleftrightarrow (NH_2C_6H_4)_2C{:}C_6H_4{:}NH_2Cl.$$

Fuchsin (C. 1899 II, 961) nennt man den Farbstoff, der durch Oxydation eines Gemisches von Anilin, o-Toluidin und p-Toluidin, sog. *Rotöl* (S. 88), dargestellt wird. Der Hauptbestandteil des Fuchsins ist das **Rosanilin**, das Chlorhydrat oder Acetat des Anhydro-p_3-triamidodiphenyl-m-tolylcarbinols: $C_{20}H_{19}N_3.HCl + 4H_2O$ oder $C_{20}H_{19}N_3.C_2H_4O_2$. Die einsäurigen Salze vereinigen sich mit noch zwei Aequivalent Säure zu schwarzen Salzen, die schon durch Wasser in die intensiv gefärbten *einsäurigen* Salze zerlegt werden. Die letzteren, die Farbstoffe, sind in Wasser und Alkohol meist leicht löslich, krystallisiren in metallglänzenden, kantharidenfarbigen Krystallen. Ihre Lösungen sind carmoisinrot gefärbt und färben Wolle und Seide unmittelbar violettrot, pflanzliche Faser, wie Baumwolle, erst mittelst Beizen, z. B. Tannin.

Die ein- bez. dreisäurigen Salze des Rosanilins gehen durch Aufnahme von 4 Molecülen HCl, NH_3 oder H_2O in farblose additionelle Verbindungen über, die leicht unter Abspaltung der aufgenommenen Substanzen die Farbsalze zurückbilden (A. chim. phys. [8] **7**, 195).

Mit schwefliger Säure verbindet sich Fuchsin zu farbloser, leicht löslicher *fuchsinschwefliger Säure* (Constitution vgl. B. **33**, 289). Die farblose Lösung der fuchsinschwefligen Säure färbt sich mit Aldehyden rot und dient daher als Reagens auf letztere.

Als Oxydationsmittel für das *Rotöl* (S. 88) dienten Zinnchlorid (Verguin 1859), Mercuro- und Mercurinitrat, Arsensäure bei 180—200° (Medloc; Nicholson; Girard und de Laire 1860), Nitrobenzol mit wenig Eisenchlorür oder vanadinsaurem Ammoniak bei 180—190°, wobei die Hälfte des Rotöls als Chlorhydrat zur Anwendung kommt (Coupier 1869, vgl. B. **6**, 25, 423, 1072).

Bei dem *Arsensäureverfahren* gewinnt man das Fuchsin in Form arsenigsaurer Salze, die man in das Chlorhydrat oder Acetat umwandelt, und durch Umkrystallisiren von arseniger Säure befreit.

Das *Nitrobenzolverfahren* giebt sofort ein nicht giftiges Fuchsin. Das Nitrobenzol wirkt nur als Oxydationsmittel, ohne sich an der Fuchsinbildung zu beteiligen.

Fuchsin bildet sich weder aus Anilin, noch aus p-Toluidin, noch aus o-Toluidin allein, auch ein Gemisch von Anilin mit o-Toluidin giebt bei der Oxydation kein Fuchsin. Dagegen liefert nicht nur ein Gemisch von Anilin mit o- und p-Toluidin Fuchsin, sondern auch bei der Oxydation eines Gemisches von Anilin mit p-Toluidin entsteht ein Farbstoff von den Eigenschaften des Fuchsins, das sog. Pararosanilin, das auch in dem aus Anilin, o- und p-Toluidin bereiteten Fuchsin in kleiner Menge vorhanden ist, während der Hauptbestandteil des gewöhnlichen Fuchsins aus dem nächst höheren Homologen des Pararosanilins, dem Rosanilin selbst, besteht (B. **13**, 2204).

Nebenproducte bei der Fuchsinbildung. In der Fuchsinschmelze finden sich neben etwa 34 pct. Fuchsin noch violette und braune Farbstoffe:

Mauvanilin, Violanilin, vielleicht zu den Indulinen (s. d.) gehörige Verbindungen, und andere wenig untersuchte Substanzen; ferner in geringer Menge ein gelber Acridinfarbstoff, das *Phosphin* oder *Chrysanilin* (s. d.).

Geschichte der Erkenntniss der Constitution des Rosanilins und Pararosanilins: Der erste, der sich mit der wissenschaftlichen Untersuchung des Fuchsins beschäftigte, war A. W. Hofmann. Seine im Anfang der 60er Jahre begonnenen Arbeiten führten ihn zur Aufstellung einer Formel des Fuchsins und der ihm zu Grunde liegenden Farbbase. Er lehrte zahlreiche Abkömmlinge des Fuchsins, vor allem die methylirten und aethylirten violetten Fuchsine kennen. A. W. Hofmann setzte voraus, dass die Stickstoffatome die Radicale im Fuchsinmolecül zusammenhalten. Aber schon 1867 sprach Kekulé von der Möglichkeit, dass die Methylgruppe des zur Bildung des Fuchsinmolecüls nötigen Toluidinmolecüls den Zusammenhalt vermittelt. 1869 nahm K. Zulkowsky in dem Fuchsin drei Amidogruppen an und sah in ihm den Abkömmling eines Kohlenwasserstoffs $C_{18}H_{14}$. Gestützt auf Versuche von Wanklyn, Caro, Graebe, Dale, Schorlemmer u. a., die vor allem den Zusammenhang von Fuchsin mit Rosolsäure feststellten, brach sich allmählich die Ueberzeugung Bahn, dass das Fuchsin sich von einem höheren aromatischen Kohlenwasserstoff ableitet. Den »Schlussstein zu jener langen Reihe von experimentellen und speculativen Untersuchungen« bildete die 1878 bewirkte Umwandlung des durch Oxydation von Anilin und p-Toluidin bereiteten Pararosanilins in Triphenylmethan von E. und O. Fischer. In dem aus dem Hauptbestandteil des Fuchsins, dem Rosanilin, von ihnen dargestellten Kohlenwasserstoff lehrten sie das Diphenyl-m-tolylmethan kennen.

Triphenylmethan (4) entsteht durch die Zersetzung des Tridiazosulfates von Paraleukanilin — in dem Schema ist der Einfachheit halber die Formel des Tridiazo*chlorides* (3) von Paraleukanilin (2) gegeben — mit Alkohol. Behandelt man Triphenylmethan mit concentrirter Salpetersäure, so geht es in p_3-Trinitrotriphenylmethan (5) über, das durch Reduction in p_3-Triamidotriphenylmethan oder Paraleukanilin (2), durch Oxydation in p_3-Trinitrotriphenylcarbinol (6) umgewandelt wird. Oxydirt man Paraleukanilin mit Arsensäure oder reducirt man p_3-Trinitrotriphenylcarbinol mit Essigsäure und Zinkstaub, so entsteht Pararosanilin (1). Diese Reihe von Reactionen, die auch vom Rosanilin selbst ausgehend durchgeführt wurden (A. **194**, 242), veranschaulicht das folgende Schema:

$$(1)\; C\begin{cases} C_6H_4[4]NH_2 \\ C_6H_4[4]NH_2 \\ C_6H_4[4]{:}NH_2Cl \end{cases} \xleftarrow{O} \xrightarrow[2HCl]{2H} (2)\; CH\begin{cases} C_6H_4[4]NH_2HCl \\ C_6H_4[4]NH_2HCl \\ C_6H_4[4]NH_2HCl \end{cases} \rightarrow (3)\; CH\begin{cases} C_6H_4[4]N_2.Cl \\ C_6H_4[4]N_2.Cl \\ C_6H_4[4]N_2.Cl \end{cases}$$

$$(6)\; C(OH)\begin{cases} C_6H_4[4]NO_2 \\ C_6H_4[4]NO_2 \\ C_6H_4[4]NO_2 \end{cases} \leftarrow (5)\; CH\begin{cases} C_6H_4[4]NO_2 \\ C_6H_4[4]NO_2 \\ C_6H_4[4]NO_2 \end{cases} \leftarrow (4)\; CH\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{cases}$$

Pararosanilin entsteht durch Oxydation eines Gemisches von Anilin und p-Toluidin nach dem Arsensäure- oder dem Nitrobenzolverfahren (S. 560). Man hat sich den Verlauf der Reaction wohl so vorzustellen, dass ein Molecül p-Toluidin zu p-Amidobenzaldehyd oxydirt wird, letzterer sich mit zwei Molecülen Anilin zu Paraleukanilin oder p_3-Triamidotriphenylmethan (S. 554) condensirt, aus dem sich schliesslich durch Oxydation das Pararosanilin bildet.

Im Kleinen führt man die Oxydation von Anilin und p-Toluidin zu Pararosanilin zweckmässig mit Quecksilberchlorid aus (B. **24**, 3552). Bemerkenswert ist die Bildung von Pararosanilin beim Erhitzen von Anilin

mit CCl_4 auf 230°, wobei CCl_4 das bindende Kohlenstoffatom liefert. Ebenso entsteht mit CHJ_3 das Jodhydrat des Pararosanilins.

Pararosanilin entsteht ferner durch Reduction von p_3-Trinitrotriphenylcarbinol (s. o.), durch Erhitzen von p_3-Nitrodiamidotriphenylmethan mit Eisenchlorür (B. **15**, 678); auch durch Reduction von p-Nitrodiamidotriphenylmethan mit Zinkstaub in verdünnter salzsaurer Lösung wird Triamidotriphenylcarbinol gebildet, indem das zunächst entstehende Diamidodiphenylmethanphenylhydroxylamin $(C_6H_4NH_2)_2CH.C_6H_4.NHOH$ sich umlagert (B. **29**, R. 32; vgl. auch Einwirkung von NaOH auf Nitrodiamidotriphenylmethan C. 1897 II, 416); ferner entsteht es aus Formaldehyd, Anilin und Phenylhydroxylamin (C. 1897 II, 1064), sowie schliesslich durch Erhitzen von p-Diamidodiphenylmethan mit Anilin und einem Oxydationsmittel (B. **25**, 302), durch Erhitzen von p-Nitrobenzalchlorid mit Anilin (B. **18**, 997), durch Erhitzen von Aurin mit wässerigem Ammoniak auf 120° (B. **19**, 1016, 1123).

Mit salpetriger Säure behandelt geht es in Aurin über. Zersetzt man das Diazochlorid des Pararosanilins mit fein verteiltem Kupfer, so erhält man Triphenylcarbinol (S. 555) (B. **26**, 2225). Durch conc. Jodwasserstoffsäure wird das Pararosanilin bei 180—200° in Anilin und p-Toluidin gespalten. Beweisend für die p-Stellung von zwei Amidogruppen ist die Umwandlung von p-Rosanilin beim Kochen mit Salzsäure in p_2-Diamidobenzophenon, das auch aus dem Condensationsproduct von Benzaldehyd mit Anilin, dem p-Diamidotriphenylmethan (S. 554) entsteht. Das Paraleukanilin, das Reductionsproduct von Pararosanilin, entsteht auch durch Reduction von p_3-Nitrodiamidotriphenylmethan. Die p-Stellung der drei Gruppen in der letzteren Verbindung geht daraus hervor, dass sie durch dieselbe Condensationsreaction aus p-Nitrobenzaldehyd und Anilin entsteht, durch die aus Benzaldehyd und Anilin p-Diamidotriphenylmethan erhalten wird.

Die Rosanilinsalze färben mit etwas blauerem Ton als die Pararosanilinsalze (B. **15**, 680).

Homologe Rosaniline wurden bereitet durch Oxydation eines Gemisches von Anilin und as-Metaxylidin u. a. m. (B. **15**, 1453), durch Condensation von p-Nitrobenzaldehyd mit o-Toluidin, Reduction und Oxydation des Condensationsproductes (B. **15**, 679) und durch Condensation von p-Nitrodimethylamidobenzhydrol mit m-Toluidin u. s. w. (B. **24**, 553).

Rosanilinsulfosäure, *Säurefuchsin, Fuchsin S* entsteht durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure bei 120° auf Rosanilin. Kernsubstituirte Fuchsine s. C. 1909 II, 362.

Alkylirte Pararosaniline. Durch Einwirkung von Methylresten in die Amidogruppen des Pararosanilins erhält man violette Farbstoffe: Methylviolett. Mit der Zahl der Methyle nimmt das Violett einen tiefer blauen Ton an. Man gewinnt diese Farbstoffe auch durch Oxydation von Dimethylanilin. Durch Einwirkung von Natriumhydrosulfit oder durch Erhitzen mit Schwefelammonium auf 120° werden die Methylviolette zu den Leukoverbindungen reducirt (J. pr. Ch. **79**, 562). Durch Kochen mit Salzsäure werden sie gespalten in Dimethylanilin und methylirte p-Diamidobenzophenone (B. **19**, 108).

Hexamethylpararosanilin, *Krystallviolett* $[(CH_3)_2N.C_6H_4]_2.C{=}C_6H_4{=}N(CH_3)_2Cl$ zeichnet sich vor den niederen Homologen durch seine grosse Krystallisationsfähigkeit aus. Es bildet einen der Hauptbestandteile des Methylviolett (s. u.). Es wird 1. durch Condensation aus

p_2-Tetramethyldiamidobenzophenon (S. 548) und Dimethylanilinchlorhydrat mit wasserentziehenden Mitteln erhalten:

$$CO[C_6H_4[4]N(CH_3)_2]_2 + C_6H_5N(CH_3)_2{:}HCl = C_{19}H_{12}N_3(CH_3)_6Cl + H_2O.$$

2. Aus Dimethylanilin mit $COCl_2$ und $AlCl_3$ oder $ZnCl_2$ (B. **18**, 767; R. 7). In dieser Reaction kann das Phosgen durch Ameisensäure, Ameisensäureester, Chlorkohlensäureester, Perchlormethylmercaptan (Bd. I) u. a. m. ersetzt werden (B. **19**, 109). 3. Durch gemeinschaftliche Oxydation von p_2-Tetramethyldiamidodiphenylmethan mit Dimethylanilin. 4. Durch Erhitzen seines Chlor- oder Jodmethylates auf 110—120°. 5. Durch Oxydation seiner Leukobase.

p_3-Hexamethyltriamidotriphenylcarbinol, *Krystallviolettleukohydrat* $C(OH)[C_6H_4[4]N(CH_3)_2]_3$, F. 195°, entsteht auch durch Condensation von p-Dimethylphenylmagnesiumbromid mit p_2-Tetramethyldiamidobenzophenon (B. **36**, 4297). Tribromhydrat s. B. **33**, 753.

p_3-Hexamethyltriamidotriphenylmethan, *Leukokrystallviolett* $CH[C_6H_4[4]N(CH_3)_2]_3$, F. 173°, entsteht durch Reduction von Krystallviolett, durch Condensation von Orthoameisenester und Dimethylanilin mit $ZnCl_2$, durch Condensation von p_2-Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Dimethylanilin, sowie durch Condensation von Blausäuresesquichlorhydrat mit Dimethylanilin, wobei Tetramethyldiamidobenzhydrylamin (vgl. S. 543) als Zwischenproduct auftreten dürfte (C. 1900 I, 239).

Methylviolett ist ein Gemenge von Hexamethylpararosanilin mit niedrigeren Methylirungsstufen (B. **19**, 107). Es entsteht durch Oxydation von Dimethylanilin für sich allein oder gemischt mit Monomethylanilin, durch Jod oder Chloranil, Kupfersulfat oder Kupferchlorid. Wendet man Kupferchlorid an, so ist ein Zusatz von Essigsäure oder von Phenol zweckmässig.

Pentamethylviolett $C_{19}H_{12}N_3(CH_3)_5HCl$ entsteht durch Oxydation des **p_3-Pentamethyltriamidotriphenylmethans** $[(CH_3)_2NC_6H_4]_2CH.C_6H_4[4]NH.CH_3$, F. 116°, das man aus dem Reductionsproduct des käuflichen Methylvioletts, einem Gemenge von Penta- und Hexamethylviolett, mittelst der Acetylverbindung gewinnen kann. Die letztere giebt bei der Oxydation einen *grünen* Farbstoff (B. **16**, 2906).

Tetramethylviolett entsteht durch Oxydation des **p_3-Amidotetramethyldiamidotriphenylmethans** $NH_2[4]C_6H_4CH[C_6H_4[4]N(CH_3)_2]_2$, F. 152°, das man durch Reduction von p-Nitrobittermandelölgrün (S. 559) erhält, und dessen Acetylverbindung wie die Acetylverbindung des Pentamethylparaleukanilins (s. o.) bei der Oxydation einen *grünen* Farbstoff giebt.

Methylgrün, *Chlormethylat des Hexamethylpararosanilinchlorids* $Cl(CH_3)_3N[4]C_6H_4C\begin{matrix}\diagup C_6H_4[4]N(CH_3)_2 \\ C_6H_4[4]{=}N(CH_3)_2Cl\end{matrix}$ entsteht durch Einwirkung von Chlormethyl auf eine 40° warme alkoholische Lösung von Methylviolett unter schrittweisem Zusatz von Natronlauge.

Alkylirte Rosaniline. Erhitzt man Rosanilin mit Jodmethyl, Chlormethyl, Jodaethyl oder Chloraethyl und Methyl- oder Aethylalkohol, so werden drei Amidwasserstoffe durch Methyl- oder Aethylradicale vertreten. Die Methylbase bildet violettrote, die Aethylbase rein violette Salze: *Hofmanns Violett*, *Dahlia*, die in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich sind.

Die violetten Farbstoffe geben durch Aufnahme einer weiteren Methyl- oder Aethylgruppe tetraalkylirte Rosanilinjodide, die noch ein Molecül Jodmethyl oder Jodaethyl addiren und damit die **Jodgrüne** bilden, z. B. Jodmethylat des Tetramethylrosanilinjodides $C_{20}H_{16}(CH_3)_4N_3J.CH_3J + H_2O$, das durch das Methylgrün aus der Farbentechnik verdrängt wurde (vgl. B. **28**, 1008).

Ein anderer grüner Rosanilinfarbstoff, das sog. **Aldehydgrün** (Usèbe, J. pr. Ch. [1] **92**, 337), wurde durch Erhitzen von Rosanilin mit Aldehyd und Schwefelsäure und weitere Einwirkung von unterschwefligsaurem Natron gewonnen. Nach neueren Anschauungen ist dabei die eine Anilingruppe zur Bildung eines *Chinaldin*kerns verwendet worden, während die beiden anderen zur Bildung von Aldolanilinresten (vgl. S. 93) Veranlassung gegeben haben, welche letzteren dann noch Schwefel addiren (vgl. B. **24**, 1700; **29**, 60).

Phenylirte Pararosaniline. In ähnlicher Weise wie aus Dimethylanilin mittelst $COCl_2$ etc. Methylviolett, wird aus Diphenylamin durch Erhitzen mit Chlorkohlenstoff C_2Cl_6 oder Oxalsäure auf 120° das sog. **Diphenylaminblau** gewonnen, das auch aus Pararosanilin und Anilin entsteht (B. **23**, 1964). Durch Erhitzen von Trianisylcarbinol (S. 568) mit Anilin und Benzoësäure erhält man das Benzoat der reinen Farbbase; letztere das sog. **Dianilinofuchsonanil** $(C_6H_5NH.C_6H_4)_2C{:}C_6H_4{:}NC_6H_5$ (vgl. S. 557), schwarzes Krystallpulver, F. 238°, giebt durch Wasseraufnahme das farblose p_3-**Trianilinotriphenylcarbinol**, durch Reduction **Trianilinotriphenylmethan** (B. **37**, 2870). Gegenwärtig finden nur noch die Natriumsalze der Mono- und Disulfosäure des Diphenylaminblaus als *Alkaliblau* und *Wasserblau* (Baumwollenblau) in der Färberei Anwendung.

Aus Diphenylmethylamin $(C_6H_5)_2N.CH_3$ entsteht mittelst Perchlorkohlensäuremethylester $Cl.CO_2.CCl_3$ **Trimethyl-triphenylpararosanilin** $C(OH)[C_6H_4N(CH_3)C_6H_5]_3$ (B. **19**, 278). Ebenso entsteht aus Triphenylamin mit $COCl_2$ das HCl-Salz des **Hexaphenyl-pararosanilins** $C(OH)[C_6H_4.N(C_6H_5)_2]_3$ (B. **19**, R. 758). Durch Erhitzen von Carbazol oder Diphenylenimid (s. d.) mit Oxalsäure entsteht das dem Triphenylaminderivate analoge **Tricarbazolcarbinol** $C(OH)(C_{12}H_7NH)_3$ (B. **20**, 1904).

Phenylirte Rosaniline werden durch Erhitzen von Rosanilinchlorhydrat mit Anilin oder Toluidinen, oder der freien Base mit Anilin und etwas Benzoësäure gewonnen. Das HCl-Salz des **Triphenylrosanilins** $C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3HCl$ kam im Handel als *Anilinblau* (Spiritusblau) vor, als ein bläulichbraunes, kupferglänzendes Krystallpulver, das in Alkohol, nicht aber in Wasser löslich ist. Um es wasserlöslich zu machen, stellt man Sulfosalze dar, die nach dem Grade der Sulfurirung verschiedene blaue Farbentöne zeigen: *lösliches Blau*. Gegenwärtig ist es durch Diphenylaminblau und andere Farbstoffe verdrängt. Durch trockene Destillation von Triphenylrosanilin entsteht Diphenylamin (S. 93).

Durch Ueberführung des Rosanilins mittelst der Tridiazoverbindung in das **Trihydrazinderivat** entsteht das sog. *Roshydrazin* $(C_6H_4NH.NH_2)_2C(OH)C_6H_3(CH_3)NHNH_2$, aus welchem durch Condensation mit Aldehyden und Ketonen rote und blaue Farbstoffe entstehen (B. **29**, 1557).

Weitere Hexamethyltriaminotriphenylcarbinole wurden durch Umsetzung der Dimethylamidobenzoësäureester mit Joddimethylanilinmagnesium $(CH_3)_2NC_6H_4MgJ$ erhalten (A. **354**, 200).

III. **Phenolderivate der Triphenylmethane.** Die Phenolderivate der Triphenylmethane entstehen 1. aus den entsprechenden Amidoverbin-

dungen mittelst der Diazoverbindungen, 2. durch ähnliche Condensationen wie die Amidoverbindungen, wenn man an Stelle der Aniline: Phenole verwendet, 3. durch Reduction der Phenolcarbinole, in die sie durch Oxydation umgewandelt werden.

Monoxytriphenylmethane. o-**Oxytriphenylmethan** $(C_6H_5)_2CH.C_6H_4$ [2]OH, F. 124°, aus o-Amidotriphenylmethan (A. **241**, 367), oder dem Carbinol durch Reduction. m-**Oxytriphenylmethan**, F. 106° (A. **354**, 171). p-**Oxytriphenylmethan**, F. 110°, und o-**Kresyldiphenylmethan** $(C_6H_5)_2CHC_6H_3$[3] CH_3[4]OH, F. 100°, aus den Carbinolen oder aus Benzhydrol mit Phenol bez. o-Kresol und $SnCl_4$ (B. **35**, 3137; **36**, 3561). Durch Condensation von Salicylaldehyd und Anisaldehyd mit Anilinsulfat oder Dimethylanilin und $ZnCl_2$ wurden **Oxydiamidotriphenylmethane** erhalten (B. **14**, 2522; **16**, 1307).

Die **Di-** und **Trioxytriphenylmethane** geben bei der Oxydation Di- und Triphenolcarbinole, die meist Farbstoffcharacter besitzen. Man nennt die in zwei Benzolkernen hydroxylirten Carbinole, die dem Malachitgrün entsprechen: Benzeïne, und die zugehörigen Dioxytriphenylmethane: Leukobenzeïne, während man die in drei Benzolkernen hydroxylirten Carbinole als Aurine oder Rosolsäuren und die zugehörigen Trioxytriphenylmethane als Leukaurine und Leukorosolsäuren bezeichnet.

p_2-**Dioxytriphenylmethan**, *Leukobenzeïn*, *Leukobenzaurin* $C_6H_5CH(C_6H_4$[4] $OH)_2$, F. 161°, entsteht 1. aus p_2-Diamidotriphenylmethan (S. 554) (A. **206**, 153), 2. durch Condensation von Benzaldehyd und Phenol mit Schwefelsäure (B. **22**, 1944), 3. durch Reduction von Benzaurin (A. **217**, 230). **Dioxydimethyltriphenylmethan** $C_6H_5CH[C_6H_3(OH)CH_3]_2$, F. 170° (A. **257**, 70). **Phenyldithymolmethan**, F. 166°.

Ueber Condensation von m-Nitrobenzaldehyd mit Phenolen s. B. **24**, R. 562.

p_3-**Trioxytriphenylmethan**, *Leukaurin*, [*Triphenylolmethan*] $CH(C_6H_4$[4] $OH)_3$ entsteht durch Reduction von Aurin, seinem Carbinolanhydrid, mit Zinkstaub und Natronlauge oder Essigsäure. Farblose Prismen, die sich an der Luft rot färben (A. **166**, 286; **194**, 136; **202**, 198). Triacetat, F. 138° (B. **11**, 1117). p_3-Trianisylmethan $(CH_3O[4]C_6H_4)_3CH$, F. 45—47°, aus Anisaldehyd, Anisol mit Eisessig-Schwefelsäure (B. **35**, 1197).

Leukorosolsäure $(HO[4]C_6H_4)_2CH.C_6H_3[4]OH[3]CH_3$ entsteht durch Reduction von Rosolsäure. Triacetat, F. 148° (A. **179**, 198).

IV. **Phenolderivate des Triphenylcarbinols.** Diese Substanzen entstehen durch Oxydation der Oxytriphenylmethane oder ihrer Aether, andrerseits kann man sie nach den directen, synthetischen, für Triarylcarbinole allgemein gültigen Methoden (vgl. S. 555) darstellen.

Die p-hydroxylirten Triarylcarbinole spalten mehr oder weniger leicht Wasser ab und gehen in Methylenchinone oder Diarylchinomethane (*Fuchsone* vgl. S. 557) über; aus p-Oxytriphenylcarbinol erhält man durch Erhitzen das Diphenylchinomethan, welches als die Stammsubstanz der Farbstoffe der Triphenylmethanreihe betrachtet werden kann:

$$(C_6H_5)_2C(OH)C_6H_4[4]OH \xrightarrow{-H_2O} (C_6H_5)_2C{:}C_6H_4{:}O$$

p-Oxytriphenylcarbinol Diphenylchinomethan, Fuchson.

A. An einem Benzolkern hydroxylirte Triphenylcarbinole: o-**Oxytriphenylcarbinol**, F. 140°, aus Salicylsäureester und Phenylmagnesium-

bromid; geht bei der Destillation im Vacuum in Phenylxanthon über. m-**Oxytriphenylcarbinol**, F. 148° (A. **354**, 167). p-**Oxytriphenylcarbinol**, 2 Modif.: F. 139° und 165°, aus p-Oxytriphenylessigsäure durch CO-Abspaltung mittelst conc. Schwefelsäure, sowie aus dem Methylaether, dem p-*Anisyldiphenylcarbinol*, F. 84°, dem Condensationsproducte von Anissäureester mit Phenylmagnesiumbromid. p-Oxytriphenylcarbinol, sowie auch das p-Methoxytriphenylcarbinolchlorid spalten beim Erhitzen auf 200° H_2O bez. CH_3Cl ab unter Bildung von **Diphenylchinomethan**, *Fuchson*, orangefarbene Krystalle, F. 168°, geht unter Wasseraufnahme leicht wieder in das Carbinol über. Aehnlich entsteht aus **Oxydibromtriphenylcarbinol: Diphenyldibromchinomethan**, aus **Diphenyl-o-kresolcarbinol: Diphenylmethylchinomethan** (B. **36**, 3558). Diphenylchinomethane werden auch durch Condensation von Diphenylketen mit überschüssigen Chinonen, durch Abspaltung von CO_2 aus den primär entstehenden β-Lactonen erhalten (S. 580, 583). 2,5-**Dioxytriphenylcarbinol**, F. 136°, aus Gentisinsäureester (S. 329) und C_6H_5MgBr. 2,4-**Dioxytriphenylcarbinol**, F. 124°, aus Benzoresorcin und C_6H_5MgBr. 3,4-**Dioxytriphenylcarbinol**, durch Condensation von Benzophenonchlorid und Brenzcatechin mittelst conc. SO_4H_2; liefert beim Erhitzen unter Abspaltung von Wasser 3-**Oxyfuchson**, F. 123° (A. **372**, 82).

B. **Benzeïne** (S. 565) entstehen durch Condensation von Benzotrichlorid mit ein- und mehrwertigen Phenolen, in denen die p-Stellung zum Hydroxyl nicht substituirt ist, wie in o- und m-Kresol, Resorcin, Brenzcatechin; p-Kresol, Hydrochinon u. a. zeigen die Reaction nicht (B. **23**, R. 340). Ferner bilden sie sich durch Oxydation ihrer Leukoverbindungen, der entsprechenden Oxytriphenylmethane.

Die Benzeïne sind meist rote, metallglänzende Substanzen, die sich beim Kochen in Natriumsulfitlösung lösen und durch Säuren wieder gefällt werden. In Alkalien lösen sie sich mit roter oder violetter Farbe unter Bildung chinoïder Salze wie $O{:}C_6H_4{:}C(C_6H_5)C_6H_4ONa$, die schon durch die Kohlensäure der Luft zerlegt und durch viel Alkali unter Rückbildung der Carbinole entfärbt werden.

p_2-**Dioxytriphenylcarbinol**, *Phenolbenzeïn*, *Benzaurin* $C_6H_5C(OH)(C_6H_4.OH)_2$ entsteht: 1. durch Oxydation von p-Dioxytriphenylmethan, in das es durch Reduction übergeht, 2. durch Condensation von Benzotrichlorid mit Phenol, ähnlich der Bildung der Malachitgrüne (A. **217**, 223). Ziegelrotes Krystallpulver. Es zerfällt beim Schmelzen mit Kali zunächst in Benzol und p_2-Dioxybenzophenon (S. 549), das weiter in p-Oxybenzoësäure und Phenol zerlegt wird. Diacetat, F. 119°. Dimethylaether, *Phenyl-*p_2*-dianisylcarbinol*, F. 77°, aus Phenyldianisylmethan, dem Condensationsproducte von Benzaldehyd und Anisol, erhalten, liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Benzaurin (B. **36**, 2791).

p_2-**Dioxy**-m_2-**dimethyltriphenylcarbinol**, o-*Kresolbenzeïn* $C_6H_5.C(OH)[C_6H_3[3]CH_3[4]OH]_2$, F. 220—225° (A. **257**, 69). Weitere Dioxytriphenylcarbinole sind aus den entsprechenden Dioxybenzophenonen mit Phenylmagnesiumbromid gewonnen worden (A. **354**, 177).

Die o,o[1]-**Dioxytriphenylcarbinole** sind nur in Form ihrer Anhydride, der Phenylxanthydrole $C_6H_5.C(OH)\langle{C_6H_4 \atop C_6H_4}\rangle O$ bekannt. Von besonderem Interesse sind die in p-Stellung zum Centralkohlenstoffatom hydroxylirten oder amidirten Phenylxanthydrole, welche freiwillig unter Wasserabspaltung in die chinoïd gebauten *Phenylfluorone* $C_6H_5.C\langle{[1]C_6H_4[6] \atop [1]C_6H_3{[6] \atop [4]{:}O}}\rangle O$ und *Phenylfluorime*

$C_6H_5.C\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_3}\rangle{}^{O}_{=NH}$, die Grundsubstanzen der Fluoresceïn- und Rhodaminfarbstoffe (S. 573, 576) übergehen. Die Lösungen dieser Verbindungen in Alkalien oder Säuren zeigen starke Fluorescenz.

Phenylfluoron $C_6H_5.C\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_3}\rangle{}^{O}_{=O}$, chromrote Nadeln vom F. 207°, entsteht aus dem 4-Amidophenylfluoron (s. u.) durch Eliminirung der Amidogruppe, sowie durch Condensation von 4-Methoxyxanthon mit C_6H_5MgBr und Verseifung der Methoxylgruppe mit $AlCl_3$. Es ist unlöslich in Alkalien, löslich in Säuren. Durch alkoholisches Kali wird die Lösung unter Bildung des Carbinols entfärbt (A. **372**, 293). 3- bez. 5-**Oxyphenylxanthydrol**, F. 170° und 162°, entstehen analog aus 3- bez. 5-Methoxyxanthon.

Resorcinbenzeïn, *4-Oxyphenylfluoron* $C_6H_5.C\langle{}^{C_6H_3(OH)}_{C_6H_3(:O)}\rangle O$, bläuliche, metallisch glänzende Prismen, sintert bei 400°; es entsteht aus dem Einwirkungsproduct von Resorcin auf Benzotrichlorid mit Wasser und aus Benzoësäure mit Resorcin durch $ZnCl_2$ (J. pr. Ch. [2] **48**, 387), sowie aus dem 4-Amidophenylfluoron (s. u.) über die Diazoverbindung (A. **372**, 294). **Dinitroresorcinbenzeïn** s. B. **26**, 2064.

vic-**Resorcinbenzeïn**, *2,2'-Dioxyphenylxanthydrol* $C_6H_5.C(OH)\langle{}^{C_6H_3(OH)}_{C_6H_3(OH)}\rangle O$, aus 2,2'-Dioxyxanthon und C_6H_5MgBr (A. **372**, 132)

Hydrochinonbenzeïn, *3,3'-Dioxyphenylxanthydrol*, entsteht aus 3,3'-Dimethoxyxanthon und Phenylmagnesiumbromid mit darauffolgender Verseifung (A. **372**, 141), oder durch Condensation von Benzaldehyd und Hydrochinon mittelst conc. SO_4H_2 und Oxydation des entstehenden Xanthenderivats mit $FeCl_3$ (A. **372**, 301).

Oxyhydrochinonbenzeïn, *Phenyltrioxyfluoron* $C_6H_5C\langle{}^{C_6H_2(OH)_2}_{C_6H_2(OH):O}\rangle O$ wird durch Condensation von Benzaldehyd und Oxyhydrochinon mittelst Schwefelsäure erhalten (B. **37**, 1171).

C. Amidooxytriphenylcarbinole. 4-**Amidophenylfluoron** $C_6H_5.C\langle{}^{C_6H_3(NH_2)}_{C_6H_3(:O)}\rangle O$, F. 305°, dunkelrote Nadeln, erhält man in Form seiner Acetylverbindung durch Condensation von N-Acetyl-m-amidophenol mit Benzotrichlorid neben dem 4,4'-**Diacetamidophenylxanthydrol**, F. 248° (A. **372**, 322).

Rosamine. Als Rosamine bezeichnet man die Alkylverbindungen des *4-Amidophenylfluorims* (s. o.), die durch Einwirkung von Monalkyl- und Dialkyl-m-amidophenolen auf Benzotrichlorid entstehen. Während die mit den Phenolen gebildeten Benzeïne nur schwache Farbstoffe sind, deren Alkalisalze schon durch CO_2 leicht zerlegt werden, sind die Chlorhydrate der Rosamine rote und violette Farbstoffe, die mit den ihnen nahe verwandten *Rhodaminen* (S. 576) grosse Aehnlichkeit zeigen, aber blaustichiger sind und rötere Fluorescenz besitzen (B. **22**, 3001). Sie entstehen auch durch Erhitzen von Resorcinbenzeïn mit Dimethyl- und Diaethylamin (vgl. auch Pyronin).

Das einfachste Rosamin, das 4-**Amidophenylfluorim** $C_6H_5.C\langle{}^{C_6H_3(NH_2)}_{C_6H_3(:NH_2Cl)}\rangle O$ erhält man in Form seines in roten Nadeln krystallisirenden Chlorhydrats aus dem 4,4'Diacetamidophenylxanthydrol (s. o. durch Kochen mit Salzsäure (A. **372**, 316).

Rosaminchlorid $C_6H_5C \begin{cases} C_6H_3 \begin{cases}[4]N(CH_3)_2 \\ [6]\diagdown \end{cases} \\ \quad\quad\quad\quad O \\ C_6H_3 \begin{cases}[6]\diagup \\ [4]{=}N(CH_3)_2Cl \end{cases} \end{cases}$ wird aus Benzotrichlorid und m-Dimethylamidophenol erhalten.

Rote und blaue Beizenfarbstoffe erhält man durch Condensation von Protocatechualdehyd mit Dialkyl-m-amidophenolen und mit Dialkylanilinen: Protorot (Leukoverbdg.: $(HO)_2C_6H_3CH[C_6H_3(OH)N(CH_3)_2]_2$) und Protoblau (Leukoverbdg.: $(HO)_2C_6H_3CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$) (B. **36**, 2913).

D. **Aurine** und **Rosolsäuren** sind die den Rosanilinen entsprechenden Sauerstoffverbindungen. Die freien p_3-Trioxytriphenylcarbinole sind nicht bekannt, sondern erleiden, aus ihren Salzen abgeschieden, eine intramoleculare Anhydrid- oder Chinonbildung.

Diese Carbinolanhydride oder Methylenchinone (*Fuchsone* vgl. S. 557) sind gelb gefärbt, ihre Alkalisalze lösen sich mit roter Farbe in Wasser. Sie lassen sich auf der Zeugfaser nur unvollkommen fixiren und finden nur in Form ihrer Lacke in der Papierindustrie Verwendung.

Aurin, Pararosolsäure, *gelbes Corallin* $(HO[4]C_6H_4)_2C{:}C_6H_4[4]{:}O$ entsteht 1. durch Zersetzen der Pararosanilindiazosalze (S. 562) mit Wasser (A. **194**, 301), 2. durch Condensation von p-Dioxybenzophenonchlorid mit Phenol (B. **11**, 1350), 3. durch Condensation von Phenol und Ameisensäure mit $ZnCl_2$ (J. pr. Ch. [2] **23**, 549), 4. durch Erhitzen von Phenol (1 T.) und wasserfreier Oxalsäure ($^2/_3$ T.) mit Schwefelsäure ($^1/_2$ T.) auf 130—150° (A. **202**, 185). Ueber Nebenproducte bei der Darstellung des Aurins nach Bildungsweise 4 und Trennung von denselben s. A. **194**, 123; **196**, 77; B. **28**, R. 743.

Das Aurin löst sich in Alkohol und Eisessig mit gelbroter Farbe, bildet dunkelrote, metallglänzende Krystalle und zersetzt sich beim Erhitzen über 220°. In Alkalien löst es sich mit fuchsinroter Farbe. Mit Alkalibisulfiten bildet es leicht lösliche farblose Verbindungen, die durch Säuren und durch Alkalien zerlegt werden. Mit Chlorwasserstoff bildet Aurin krystallinische Verbindungen, die durch Wasser zersetzt werden. Durch Reduction geht es in p_3-Trioxytriphenylmethan oder Leukaurin (S. 565) über. Beim Erhitzen mit Wasser auf 250° zerfällt es in p_2-Dioxybenzophenon und Phenol.

Beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak auf 150° wird das Aurin in Pararosanilin umgewandelt; als Zwischenproduct, in dem nur ein oder zwei Hydroxylreste gegen Amidgruppen ausgetauscht sind, entsteht *Paeonin* oder *rotes Corallin*. Ebenso entsteht mit Anilin Triphenylpararosanilin und als Zwischenproduct das *Azulin*. Ueber isomere Acetylaurine s. B. **29**, R. 510. **Dimethylaurin,** F. 183—186°, entsteht leicht durch Methyliren von Aurin mit Diazomethan in aetherischer Suspension (M. **29**, 653).

p_3-**Trianisylcarbinol** $(CH_3O[4]C_6H_4)_3COH$, F. 84°, farblose Krystalle, aus p_3-Trianisylmethan (S. 565) mit PbO_2, seine OH-Gruppe ist noch reactionsfähiger, wie die des Triphenylcarbinols (S. 555), es setzt sich sogar mit Blausäure zu Trianisylacetonitril um. o_3-, m_3- und o_2p-Trianisylcarbinol, F. 181°, 119° und 110°, sind aus den Magnesiumverbindungen von o- und m-Jodanisol mit o-, m- und p-Methoxybenzoësäureester dargestellt worden (B. **35**, 3024).

Rosolsäure, inneres Anhydrid des p_3-*Trioxydiphenyl*-m-*tolylcarbinols* $C_{20}H_{16}O_3$. Man gewinnt die Rosolsäure ähnlich dem Aurin, aus Rosanilin durch Kochen des Diazochlorides mit Wasser (A. **179**, 192), ferner durch Oxydation eines Gemenges von Phenol und Kresol $C_6H_4(CH_3).OH$ mit Arsensäure und Schwefelsäure, wobei der bindende Methankohlenstoff der Methyl-

gruppe des Kresols entstammt. Durch Erwärmen mit Alkohol und Zinkstaub wird die Rosolsäure zu Leukorosolsäure reducirt, aus der sie durch Oxydation erhalten werden kann (B. **26**, 254).

Trioxyaurin $C_{19}H_{14}O_6$ entsteht aus Brenzcatechin und Ameisensäure mit $ZnCl_2$ (B. **26**, 255). **Resaurin** $C_{19}H_{14}O_6$, ebenso dargestellt mit Resorcin (J. pr. Ch. [2] **23**, 547). **Orcinaurin**, $C_{22}H_{18}O_5$ (J. pr. Ch. [2] **25**, 277; B. **13**, 546). o-**Aminoaurine** s. B. **40**, 3588.

Eupittonsäure, *Eupitton*, *Hexamethoxyaurin* $C_{19}H_8O_3(OCH_3)_6$ entsteht durch Einwirkung von Luft auf eine alkalische Lösung eines Gemenges der Dimethylaether von Pyrogallussäure: $C_6H_3(OH)(OCH_3)_2$ und Methylpyrogallussäure $CH_3.C_6H_2(OH)(OCH_3)_2$. Es ist ein Aurin, das sechs Methoxylgruppen enthält. Es bildet orangegelbe Krystalle, die gegen 200° unter Zersetzung schmelzen. In Alkalien löst es sich mit tiefblauer Farbe zu Salzen, die durch überschüssiges Alkali gefällt werden (B. **12**, 2216). Die Entstehung des blauen Barytsalzes beobachtete Reichenbach 1835 beim Stehen gewisser mit Barytwasser versetzter Fractionen des Buchenholztheerkreosots und nannte es *Pittakall* (von πίττα, Pech, Theer und κάλλος, Schönheit, abgeleitet).

Beim Erhitzen mit Ammoniak bildet die Eupittonsäure, ähnlich wie Aurin, ein *Hexamethoxypararosanilin*.

Tetra- und **Hexamethoxytriphenylcarbinol** s. B. **41**, 4423.

V. und VI. **Alkohole** und **Aldehyde des Triphenylmethans** sind wenige bekannt: **Phenolphtalol** $(HOC_6H_4)_2CHC_6H_4[2]CH_2OH$, F. 190°, wurde aus Phenolphtaleïn (S. 572) mit Natriumamalgam erhalten (A. **202**, 87).

p-Diphenylmethyl-benzaldehyd $(C_6H_5)_2CH[4]C_6H_4CHO$, $Kp._{46}$ 190—195°, entsteht durch Condensation von Terephtalaldehyd und Benzol mit conc. Schwefelsäure (B. **19**, 2029). Dialdehyde sind durch Condensation von Benzaldehyd, m- und p-Nitrobenzaldehyd mit Vanillin (S. 315) durch Chlorzink dargestellt worden: **Benzaldivanillin** $C_6H_5CH[C_6H_2(OH)(OCH_3)CHO]_2$, F. 222°; m- und p-**Nitrobenzaldivanillin**, F. 266° und 276° u. Z. (B. **36**, 3975).

VII. Carboxylderivate des Triphenylmethans.

Triphenylmethancarbonsäuren entstehen 1. durch Reduction von Triphenylcarbinolcarbonsäuren und 2. aus ihren Nitrilen, die man durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Cyanbenzalchloride (S. 342) und Benzol darstellt.

Triphenylmethan-o-carbonsäure, *Benzolphtalin* (s. Phtaleïne S. 571) $(C_6H_5)_2CH.C_6H_4[2]CO_2H$, F. 162°, isomer mit Triphenylessigsäure (S. 583) entsteht durch Reduction von Diphenylphtalid (2) (s. u.), dem Lacton der Triphenylcarbinol-o-carbonsäure (A. **202**, 52) und aus seinem Nitril. Sie wird durch Chromsäure zu Diphenylphtalid oxydirt, mit Barythydrat erhitzt in CO_2 und Triphenylmethan zerlegt. Schwefelsäure wandelt sie in Phenylanthron $C_6H_5CH\langle{C_6H_4 \atop C_6H_4}\rangle CO$ um. **o-Cyantriphenylmethan** $(C_6H_5)_2CH.C_6H_4[2]CN$, F. 89° (B. **24**, 2572; Darstellung s. oben 2.).

p_2-**Tetramethyldiamidotriphenylmethan-o-carbonsäure** $[(CH_3)_2N[4]C_6H_4]_2.CH.C_6H_4[2]CO_2H$, F. 200°, aus Tetramethyldiamidodiphenylphtalid (S. 571) (A. **206**, 101).

Triphenylmethan-p-carbonsäure, F. 161°, entsteht auch aus p-Carboxytriphenylessigsäure durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt (B. **37**, 662). Nitril, F. 91° (B. **26**, 3079). **Methyltriphenylmethancarbonsäuren** s. B. **16**, 2364; **19**, 3064; A. **234**, 242.

Oxytriphenylmethancarbonsäuren entstehen durch Reduction der Oxytriphenylcarbinolcarbonsäuren. Aus den Lactonen der entsprechenden Oxytriphenylcarbinol-o-carbonsäuren (S. 571) wurden p-**Oxytriphenylmethan-o-carbonsäure** $\frac{HO[4]C_6H_4}{C_6H_5}>CH.C_6H_4[2]CO_2H$, F. 210° (B. **13**, 1616) und p_2-**Dioxytriphenylmethan-o-carbonsäure**, *Phtalin* $[HO[4]C_6H_4]_2CHC_6H_4[2]CO_2H$, F. 225° (A. **202**, 36, 153) erhalten. Mit conc. Schwefelsäure behandelt gehen sie in die entsprechenden Oxyphenylanthrone (s. d.) über.

Hydrofluoransäure $C_6H_4\begin{cases}[1]CH<\begin{matrix}C_6H_4[2]\\C_6H_4[2]\end{matrix}>O\\ [2]CO_2H\end{cases}$, F. 226—228°, entsteht durch Reduction von Fluoran und Tribromfluoran (S. 573). Durch Destillation über Kalk geht die Hydrofluoransäure in *Xanthon* (s. d.) und Benzol, durch Destillation über Baryt oder Natronkalk in Diphenylenphenylmethan (s. d.) über (B. **25**, 3586).

Fluorescin, p_2-**Dioxyhydrofluorancarbonsäure**, Reductionsproduct von Fluoresceïn (S. 574).

p_2-**Dioxytriphenylmethan-m$_2$-dicarbonsäure** entsteht durch Condensation von Benzaldehyd mit Salicylsäure mittelst gasförmiger HCl (C. 1909 I, 747).

8. Carboxylderivate des Triphenylcarbinols, Phtalide.

Von diesen Verbindungen sind die o-Carboxylderivate besonders bemerkenswert. Sie sind in freiem Zustand nicht existenzfähig, sondern spalten Wasser ab unter Bildung von Lactonen, die man als diphenylirte Phtalide (vgl. S. 338, 550) auffassen kann.

Diphenylphtalid, *Triphenylcarbinol-o-carbonsäurelacton* $C_6H_4\begin{cases}[1]C=(C_6H_5)_2\\ [2]COO\end{cases}$, F. 115°, entsteht 1. durch Oxydation von Triphenylmethan-o-carbonsäure, 2. in kleiner Menge aus Phtalylchlorid mit Quecksilberdiphenyl, 3. aus Phtalylchlorid und Benzol mit Aluminiumchlorid, 4. aus Phtalsäureanhydrid und Phenylmagnesiumbromid (B. **38**, 240). Die beiden letzten Bildungsweisen dienen zur Darstellung des Diphenylphtalids, das man anfangs für o-Phtalophenon (S. 552) hielt, bis in ihm ein Lacton, der Grundkörper der Phtaleïne, erkannt wurde.

Bei der dritten Bildungsweise des Diphenylphtalids kann man das Phtalylchlorid auch durch Phtalsäureanhydrid ersetzen, wodurch zunächst o-Benzoylbenzoësäure entsteht, die bei weiterer Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid in Diphenylphtalid übergeht. Besser als die freie o-Benzoylbenzoësäure ist ihre Acetylverbindung zur Diphenylphtalidbildung geeignet (S. 550) (B. **14**, 1865).

Kocht man Diphenylphtalid mit Alkalien, so geht es in Salze der Triphenylcarbinol-o-carbonsäure über, aus deren Lösung durch Säuren wieder das Diphenylphtalid abgeschieden wird. Durch Zinkstaub wird die Triphenylcarbinol-o-carbonsäure in alkalischer Lösung zu Triphenylmethan-o-carbonsäure reducirt.

Anilid $C_6H_4\begin{cases}[1]C=(C_6H_5)_2\\ [2]CO.NC_6H_5\end{cases}$, F. 189°, und Phenylhydrazid $C_6H_4\begin{cases}[1]C=(C_6H_5)_2\\ [2]CON_2HC_6H_5\end{cases}$, F. 230°, entstehen beim Kochen von Diphenylphtalid mit Anilinchlorhydrat (B. **27**, 2793) und mit Phenylhydrazin (B. **26**, 1273).

Dithiodiphenylphtalid $C_6H_4\begin{cases}[1]C{=}(C_6H_5)_2\\ [2]CSS\end{cases}$ aus Diphenylphtalid mit Schwefelphosphor s. C. 1900 II, 575.

Beim Nitriren von Diphenylphtalid entstehen zwei Dinitrodiphenylphtalide, aus denen zwei Diamidodiphenylphtalide erhalten wurden (A. **202**, 66).

p_2-**Tetramethyldiamidodiphenylphtalid** $C_6H_4\begin{cases}[1]C{=}[C_6H_4[4]N(CH_3)_2]_2\\ [2]COO\end{cases}$, F. 190°, wird durch Condensation von Phtalsäureanhydrid und Dimethylanilin mit $ZnCl_2$ erhalten. Ersetzt man bei dieser Reaction Phtalsäureanhydrid durch Phtalylchlorid, so entsteht zugleich eine zweite Verbindung, das sog. ***Phtalgrün***, ein Anthracenabkömmling, welcher zugleich mit dem Malachitgrün verwandt ist und seine Entstehung einer Beimengung des Phtalylchlorides an Phtalylentetrachlorid (S. 345) verdankt (C. 1898 I, 330; 1903 I, 85). Die Ester des farblosen Tetramethyldiamidodiphenylphtalids bilden mit Säuren intensiv blau gefärbte chinoïde Farbsalze.

Triphenylcarbinol-m-carbonsäure, F. 161°, und **Triphenylcarbinol-p-carbonsäure**, F. 200°, bilden sich bei der Oxydation von Diphenyl-m-tolylmethan und Diphenyl-p-tolylmethan oder Diphenyl-p-tolylcarbinol mit Chromsäure, letztere auch durch Oxydation von p-Diphenylmethyl-benzaldehyd (S. 569) und von Triphenylmethan-p-carbonsäure (S. 569; B. **16**, 2369; **26**, 3081; **37**, 657).

Phenyl-p-tolylphtalid, aus Acetyl-o-benzoylbenzoësäure und Toluol, Benzoyl-o-benzoësäurechlorid und Toluol, Toluyl-o-benzoësäurechlorid und Benzol mit Aluminiumchlorid (B. **14**, 1867; **29**, R. 995). Isomere methylirte Diphenylphtalide wurden durch Oxydation von Diphenyl-m- und p-xylylmethan (S. 553) erhalten. **Ditolylphtalid**, F. 116° (C. 1898 I, 209; A. **299**, 286).
Dibiphenyl-o-phtalid $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.O\\ [2]C\diagup(C_6H_4.C_6H_5)_2\end{cases}$ s. B. **28**, 513.

Carboxylderivate der Oxytriphenylcarbinole. Von besonderer Bedeutung sind die Abkömmlinge des Phtalids mit zwei Phenolresten, die von Baeyer 1871 entdeckten sog. **Phtaleïne**, zu denen technisch wertvolle Farbstoffe gehören. Den Uebergang von dem Diphenylphtalid zu den Phtaleïnen bilden die nur an einem Benzolkern hydroxylirten Diphenylphtalide:

Benzolphenolphtalid, p-*Oxydiphenylphtalid* $C_6H_4\begin{cases}[1]C(C_6H_5)C_6H_4OH\\ [2]COO\end{cases}$, F. 167°, das aus o-Benzoylbenzoësäure, Phenol und conc. SO_4H_2 entsteht (A. **354**, 171).

In analoger Weise erhält man: **Resorcylphenylphtalid**, F. 199°; **Brenzcatechinphenylphtalid**, F. 161°; **Hydrochinonphenylphtalid**, F. 247°; **Pyrogallolphenylphtalid**, F. 189° (A. **372**, 91). Von den angeführten Polyoxydiphenylphtaliden lösen sich die p-substituirten in Alkalien mit roter Farbe unter Sprengung des Lactonringes und Bildung p-chinoïder Salze (vgl. Phenolphtaleïn).

Die **Phtaleïne** entstehen durch Condensation von Phtalsäureanhydrid (1 Mol.) und Phenolen (2 Mol.) mit conc. Schwefelsäure, oder Zinnchlorid bei 120° (bei höherer Temperatur bilden sich meist Oxyanthrachinone s. d.), oder mit wasserfreier Oxalsäure bei 115°. Die mit zwei- und mehrwertigen Phenolen gebildeten Phtaleïne erleiden meist Anhydrid-

bildung durch Austritt von Wasser aus zwei Phenolhydroxylen, die an verschiedenen Benzolresten stehen (A. **212**, 347). Auch bei der Condensation von Phtalsäureanhydrid und Phenol entsteht neben dem p_2-Dioxydiphenylphtalid oder Phenolphtaleïn das Anhydrid des o_2-Dioxydiphenylphtalids, das sog. Fluoran. Diese Phtaleïnanhydride, deren einfachstes das *Fluoran* ist, enthalten den Xanthonring.

Die freien Phtaleïne sind meist farblose, krystallinische Substanzen, die sich in verdünnten Alkalien auflösen unter Bildung stark gefärbter Flüssigkeiten. Durch Säuren, selbst durch CO_2, werden die Phtaleïne aus diesen Lösungen abgeschieden. Durch Zusatz concentrirter Alkalilaugen verschwinden die Färbungen, beim Verdünnen mit Wasser erscheinen sie wieder.

Um die Aehnlichkeit der Phtaleïne mit den Aurinen und Rosanilinen in der Formel hervortreten zu lassen, nimmt man an, dass zwar die freien farblosen Phtaleïne den Lactonring enthalten, aber in ihren gefärbten Alkalisalzlösungen der Lactonring nicht mehr vorhanden ist, sondern das Methankohlenstoffatom und ein Sauerstoffatom sich mit dem einen Benzolrest in chinoïder Bindung befinden:

$$\begin{matrix} HOC_6H_4 \\ HOC_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C\!\!<\!\!\begin{matrix} O- \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CO \qquad \begin{matrix} O{=}C_6H_4 \\ HO.C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C{-}C_6H_4COOH$$

freies Phenolphtaleïn — Phenolphtaleïn in den gefärbten Alkalisalzen.

In Uebereinstimmung mit dieser Anschauung löst sich das m,m'-Dioxyditolylphtalid, für das bei der Nichtexistenz von m-Chinonen eine analoge Formulirung ausgeschlossen erscheint, völlig farblos in Alkalien. Durch viel überschüssiges Alkali werden die roten Lösungen des Phenolphtaleïns entfärbt unter Bildung von Salzen des Carbinols $NaO_2CC_6H_4.C(OH)(C_6H_4ONa)_2$ (C. 1904 I, 1088). Es ist bemerkenswert, dass durch Acidyliren und Alkyliren des Phenolphtaleïns auch in alkalischer Lösung Lactonester und -aether erhalten werden (s. u.)

Durch Reduction gehen die Phenolphtaleïne in Oxytriphenylmethancarbonsäuren über, die sog. *Phtaline* (S. 570), aus denen sich durch conc. Schwefelsäure Oxyphenylanthronabkömmlinge, die sog. *Phtalidine*, bilden. Durch Oxydation werden die Phtalidine in *Phtalideïne* oder Oxyphenyloxanthronabkömmlinge verwandelt.

Am Beispiel des Phenolphtaleïns veranschaulicht das folgende Schema diese Uebergänge:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]C\begin{matrix} C_6H_4OH \\ C_6H_4OH \end{matrix} \\ \quad >O \\ [2]CO \end{cases} \xrightarrow{+2H} C_6H_4\begin{cases}[1]C\begin{matrix} C_6H_4OH \\ C_6H_4OH \\ H \end{matrix} \\ [2]COOH \end{cases} \xrightarrow{-2H_2O} C_6H_4\begin{cases}[1]\overset{C_6H_4OH}{\dot{C}H}[1] \\ [2]CO[2] \end{cases}C_6H_3OH \xrightarrow{+O} C_6H_4\begin{matrix} \overset{C_6H_4OH}{C(OH)} \\ CO \end{matrix}C_6H_3OH$$

Phtaleïn, p_2-Dioxydiphenylphtalid — Phtalin, p_2-Dioxytriphenylmethan-o-carbonsäure — Phtalidin, Dioxyphenylanthron — Phtalideïn, Dioxyphenyloxanthron.

Phenolphtaleïn, p_2-*Phtaleïn*, p-*Dioxydiphenylphtalid* $C_{20}H_{14}O_4$ (Constitution s. o.), F. 250°, bildet aus Alkohol krystallisirt farblose, in Wasser fast unlösliche Krystallkrusten, die sich in Alkalien mit fuchsinroter Farbe lösen. Es dient als Indicator in der Alkalimetrie, namentlich zur Bestimmung von CO_2 mittelst Baryt (B. **17**, 1907). Es entsteht aus p_2-Diamidodiphenylphtalid mit salpetriger Säure, aus dem entsprechenden Phtalin (s. o.) durch Oxydation in alkalischer Lösung an der Luft, oder mit Ferricyankalium

oder Kaliumpermanganat, und wird durch Condensation von Phtalsäureanhydrid und Phenol mit conc. Schwefelsäure oder Zinnchlorid bei 115° bis 120° dargestellt. Als Nebenproduct entsteht hierbei das in Alkalilauge unlösliche o_2-Dioxydiphenylphtalidanhydrid oder Fluoran (s. u.) (A. **202**, 68). Durch Kochen mit Alkalilauge und Zinkstaub wird das Phtaleïn zu Phtalin (s. o. und S. 570) reducirt, beim Schmelzen mit Kali in p_2-Dioxybenzophenon und Benzoësäure gespalten.

Abkömmlinge des Phenolphtaleïns: **Diacetylphenolphtaleïn**, F. 143°. **Dibenzoylphenolphtaleïn**, F. 169° (B. **29**, 131). **Phenolphtaleïnmethylester** $CH_3OCOC_6H_4.C\langle^{C_6H_4:O}_{C_6H_4.OH}$, F. 127—130°, orangerote Nadeln, entsteht durch Esterificiren von Phenolphtaleïn mit methylalkoholischer SO_4H_2; er löst sich in Alkalien mit violettroter Farbe und wird leicht wieder zu Phenolphtaleïn verseift (B. **40**, 3484, 3726). Die lactoïden **Phenolphtaleïnmono- und -dimethylaether**, F. 149° und 100°, werden durch Alkylirung von Phenolphtaleïn in alkalischer Lösung erhalten (B. **40**, 3729). Letzterer ist auch synthetisch aus Phtalsäureanhydrid, Anisol und $AlCl_3$ gewonnen worden (B. **29**, R. 550). **Phenolphtaleïnanilid** $C_6H_4\begin{cases}[1]C=(C_6H_4.OH)_2\\ [2]CONC_6H_5\end{cases}$, F. 279° (B. **26**, 3077).

Phenolphtaleïnoxim $(C_{20}H_{14}O_3):NOH$ (?), gelbes Krystallpulver, F. 212° u. Z., entsteht durch Einwirkung von Hydroxylamin auf eine alkalische Phenolphtaleïnlösung; giebt mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung einen Trimethylaether, was für eine lactamartige Formel des Oxims $C_6H_4\begin{cases}C(C_6H_4.OH)_2\\ CO\end{cases}\rangle NOH$ spricht. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt das Oxim in p-Oxy-o-benzoylbenzoësäure und p-Amidophenol (B. **42**, 2825). **Tetrachlorphenolphtaleïn** $C_{20}H_{10}Cl_4O_4$, F. über 300° (C. 1909 II, 127). **Tetrabromphenolphtaleïn**, F. 220—230° u. Z., **Tetrajodphenolphtaleïn** kommt unter dem Namen *Nosophen* als Jodoformersatz in den Handel. **Tetrabromphenolphtaleïnoxim** (B. **26**, 2260; C. 1900 I, 1291). Chinoïde **Tetrabromphenolphtaleïnmono- und -diaethylaether** s. B. **40**, 1437.

m,m'-**Dioxy**-p-**ditolylphtalid**, F. 206°, s. A. **354**, 185.

Fluoran, o_2-*Phenolphtaleïnanhydrid* $C_6H_4\begin{cases}[1]C\langle^{C_6H_4[2]}_{C_6H_4[2]}\rangle O,\\ [2]COO\end{cases}$ F. 173° bis 175°, entsteht neben p_2-Phenolphtaleïn bei der Condensation von Phtalsäureanhydrid und Phenol. Durch Reduction geht das Fluoran in Hydrofluoransäure (S. 570), durch Destillation über Zinkstaub in Diphenylenphenylmethan über (B. **25**, 3586). Anil $C_6H_4\begin{cases}[1]C=(C_6H_4)_2O\\ [2]CON.C_6H_5\end{cases}$, F. 242° (B. **27**, 2793). **Tribromfluoran** $C_{20}H_{19}Br_3O_3$, F. 298—300°, wird durch Einwirkung von PBr_5 auf Fluoresceïn erhalten und geht durch Reduction mit alkoholischer Natronlauge und Zinkstaub in Hydrofluoransäure über (B. **25**, 1388). Ueber **Nitrofluorane** s. B. **31**, 1739; **32**, 1131, 2108. 3,6-**Dimethylfluoran**, F. 213°, s. C. 1910 I, 449.

Als **Fluoresceïne** bezeichnet man die o-Phenolphtaleïnanhydride, die durch Condensation von Phtalsäureanhydriden mit Resorcin entstehen und sich durch prachtvolle Fluorescenz, besonders ihrer alkalischen Lösungen auszeichnen (Baeyer, A. **183**, 1).

Phtalsäureanhydrid kann man auch durch die Anhydride aliphatischer Dicarbonsäuren ersetzen. Bernsteinsäure, Maleïnsäure, Citraconsäureanhydrid liefern mit Resorcin condensirt die entsprechenden Fluoresceïne; auch Pyro-

mellithsäure und Mellithsäure bez. deren Anhydride vereinigen sich mit Resorcin zu fluoresceïnähnlichen Farbstoffen, welche 1, 2 oder 3 mal die Xanthylgruppe enthalten (C. 1907 I, 549); vgl. auch o-Sulfobenzoësäure (S. 304) und Naphtalsäure (B. **15**, 883; **18**, 2864; **24**, R. 763; **26**, R. 542; **29**, 2824). **Hydrochinonsuccineïn** C. 1908 II, 786; **Pyrogallolsuccineïn** C. 1899 II, 758.

Fluoresceïn, Resorcinphtaleïn $C_{20}H_{12}O_5$ wird durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid (2 T.) mit Resorcin (7 T.) für sich auf 200°, oder mit wasserfreier Oxalsäure (B. **17**, 1079) auf 110—117° erhalten. Es bildet aus alkalischer Lösung gefällt gelbrote Flocken $C_{20}H_{14}O_6$, die leicht Wasser verlieren und in $C_{20}H_{12}O_5$, übergehen, das aus Alkohol, indem es sich mit gelbroter Farbe und grüner Fluorescenz löst, als dunkelrotes Pulver gewonnen wird. Die alkalische Lösung ist dunkelrot, wird beim Verdünnen gelb und zeigt dann eine prachtvolle grüne Fluorescenz. Durch Reduction geht das Fluoresceïn in Fluorescin (S. 570), mit PCl_5 in Fluoresceïnchlorid, p_2-Dichlorfluoran (s. Rhodamine S. 576) über, welches beim Behandeln mit alkohol. KSH Thiofluoresceïn $C_8H_4O_2{:}(C_6H_3.SH)_2{:}O$ liefert (B. **32**, 1127).

Baeyer schrieb dem Fluoresceïn die Constitutionsformel $C_6H_4\begin{cases}[1]C{=}(C_6H_3OH)_2O\\ [2]COO\end{cases}$ zu. Man war anfangs geneigt, anzunehmen, dass der Phtalsäurerest die beiden m-Wasserstoffatome in den Resorcinmolecülen ersetzt. R. Meyer wies nach, dass das Fluoresceïn ein Dioxyderivat des o-Phenolphtaleïnanhydrids ist, dem er deswegen den Namen *Fluoran* (S. 573) gab, dass also der Phtalsäurerest jedenfalls zu einer Hydroxylgruppe der Resorcinmolecüle in o-Stellung steht, zwischen diesen Hydroxylgruppen findet Anhydridbildung statt. R. Meyer wandelte das Fluoresceïn (1) mit PBr_5 in Tribromfluoran (2) um, das ebenso wie Fluoran (4) selbst durch Reduction in Hydrofluoransäure (3) übergeht. Fluoresceïn und Fluoran enthalten einen dem Xanthonring nahestehenden Ring; Hydrofluoransäure lässt sich in Xanthon und Benzol spalten:

$$\overset{(1)}{C_6H_4}\begin{cases}[1]C{<}{\begin{smallmatrix}C_6H_3(OH)[6]\\ C_6H_3(OH)[6]\end{smallmatrix}}\Big\}O\\ [2]COO\end{cases} \rightarrow \overset{(2)}{C_{20}H_9Br_3O_3} \rightarrow \overset{(3)}{C_6H_4}\begin{cases}[1]CH{<}{\begin{smallmatrix}C_6H_4\\ C_6H_4\end{smallmatrix}}{>}O\\ [2]COOH\end{cases} \leftarrow \overset{(4)}{C_6H_4}\begin{cases}[1]C{<}{\begin{smallmatrix}C_6H_4\\ C_6H_4\end{smallmatrix}}{>}O.\\ [2]COO\end{cases}$$

Die starke Färbung des Fluoresceïns selbst veranlasste Bernthsen und nach ihm andere, dem freien Fluoresceïn ebenso wie seinen gefärbten Abkömmlingen eine chinoïde Constitution (s. Phenolphtaleïn) zuzuschreiben; in Uebereinstimmung mit der Annahme einer freien Carboxylgruppe im Fluoresceïn steht auch seine leichte Löslichkeit in Natriumbicarbonat, sowie seine Esterificirung mit Alkohol und Schwefelsäure (s. u.). Von der Lactonformel des Fluoresceïns sind demnach nur die ungefärbten Verbindungen abzuleiten. Das Fluoresceïn und seine gefärbten Abkömmlinge sind durch diese Auffassung mit den Aurinen und Rosanilinen in Beziehung gebracht.

Schmilzt man Fluoresceïn mit Aetznatron, so zerfällt es in Resorcin und Monoresorcinphtaleïn oder Dioxybenzoylbenzoësäure, letztere giebt mit Brom in Eisessig Dibromdioxybenzoylbenzoësäure, die auch aus Eosin entsteht und mit rauchender Schwefelsäure in Dibromxanthopurpurin übergeht. Daraus folgt, dass das Monoresorcinphtaleïn 2,4-Dioxy-o-benzoylbenzoësäure ist, denn, wenn es 2,6-Dioxy-o-benzoylbenzoësäure wäre, so könnte eine Anthrachinoncondensation nicht stattfinden (B. **28**, 314; vgl. B. **29**, 2623).

Abkömmlinge des Fluoresceïns: **Fluoresceïn-anilid** und **-phenylhydrazid** $C_6H_4{<}{\begin{smallmatrix}C(C_{12}H_8O_3)\\ CONC_6H_5\end{smallmatrix}}$ und $C_6H_4{<}{\begin{smallmatrix}C(C_{12}H_8O_3)\\ CON_2HC_6H_5\end{smallmatrix}}$ aus Fluoresceïn beim

Erhitzen mit Anilin oder Phenylhydrazin gewonnen, bilden farblose Krystalle; das Anilid liefert einen Dimethylaether, F. 207° (B. **28**, 396; **32**, 1133).

Fluoresceïncarboxylmethylester $CH_3OCO[2]C_6H_4C\langle\begin{smallmatrix} C_6H_3-OH \\ \\ C_6H_3-O \end{smallmatrix}\rangle O$, F. 252°, grünschillernde Krystalle, entsteht durch Esterificiren von Fluoresceïn mit Schwefelsäure und Methylalkohol (B. **34**, 2641) und liefert bei weiterer Methylirung mit Dimethylsulfat in Nitrobenzollösung den chinoïden **Fluoresceïndimethylaetherester** $CH_3OCOC_6H_4C\langle\begin{smallmatrix} C_6H_3OCH_3 \\ \\ C_6H_3=O \end{smallmatrix}\rangle O$, F. 177°, ziegelrote Nadeln (B. **28**, 396), neben dem farblosen, wahrscheinlich durch Isomerisation entstandenen (vgl. B. **40**, 3603) lactoïden Dimethylaether $C_6H_4\left\{\begin{smallmatrix} C\langle\begin{smallmatrix} C_6H_3(OCH_3) \\ C_6H_3(OCH_3) \end{smallmatrix}\rangle O \\ COO \end{smallmatrix}\right.$, F. 198°, der auch aus seinem Anilid (s. o.) beim Erhitzen mit conc. SO_4H_2 erhalten wird. Letzterer geht durch Esterificirung mit Methylalkohol und HCl in den Trimethylaether der Dioxyxanthydrolcarbonsäure über, welcher stark basische Eigenschaften besitzt und mit Säuren intensiv gefärbte, in Wasser ohne Hydrolyse lösliche Salze bildet (A. **371**, 326), die den farbigen Salzen des Triphenylcarbinols (S. 555) entsprechen (vgl. A. **370**, 142).

Substituirte Fluoresceïne. Während das Fluoresceïn selbst als Farbstoff nicht brauchbar ist, kann man aus ihm durch Einführung von Halogenen und von Nitrogruppen Farbstoffe von auffallender Schönheit darstellen. Geht man dabei vom Fluoresceïn aus, so findet die Substitution in den Resorcinresten statt (vgl. C. 1900 I, 1176; D. R.-P. 108 838).

Eosin, *Tetrabromfluorescein* $C_{20}H_8Br_4O_5$, aus Fluoresceïn in Eisessig mit Brom. Gelbrote Krystalle aus Alkohol. Kalium- und Natriumsalz bilden die wasserlöslichen Eosine des Handels, die Wolle und Seide prachtvoll rot färben, letztere mit gelbroter Fluorescenz (1873 Caro).

Erythrosin, *Tetrajodfluoresceïn* $C_{20}H_8J_4O_5$.

Safrosin, Eosinscharlach, *Dibromdinitrofluoresceïn* $C_{20}H_8Br_2(NO_2)_2O_5$ entsteht aus Dinitrofluoresceïn mit Brom und aus Di- oder Tetrabromfluoresceïn mit Salpetersäure (A. **202**, 68). Ueber **Dinitrofluoresceïngelb** aus Dinitrofluoresceïn und Ammoniak s. B. **30**, 333.

Um zu den im Phtalsäurerest chlorsubstituirten Fluoresceïnen zu gelangen, condensirt man gechlorte Phtalsäureanhydride mit Resorcin (Noelting). Aus den gechlorten Fluoresceïnen stellt man die gleichzeitig in den Resorcinresten gebromten und gejodeten Fluoresceïne dar:

Phloxine, *Tetrabromdichlor-* und *Tetrabromtetrachlorfluoresceïn* $C_{20}H_4Cl_4Br_4O_5$, **Rose bengale**, *Tetrajodtetrachlorfluoresceïn*.

Auch Brenzcatechin (B. **40**, 1442), Hydrochinone, Orcine, Oxyhydrochinon, Pyrogallol und Phloroglucin hat man mit Phtalsäureanhydrid condensirt.

Hydrochinonphtaleïn, F. 226°, entsteht aus Hydrochinon und Phtalsäureanhydrid, sowie aus Fluoran (S. 573) durch Ueberführung in 2,7-Dinitrofluoran, Diamidofluoran und Behandlung des letzteren mit salpetriger Säure (B. **28**, 2959; **31**, 1743). Es zeigt keine Fluorescenz und ist auch durch seine Färbung von dem Fluoresceïn unterschieden; es steht in seinem Verhalten vielmehr dem Phenolphtaleïn nahe (B. **36**, 2949). In Alkalien löst sich das Hydrochinonphtaleïn mit violetter, wenig beständiger Farbe, wobei wahrscheinlich unter Sprengung des Xanthonringes o-chinoïde

Salze entstehen (vgl. Hydrochinonbenzeïn S. 567 und. A. **372**, 133). Ester des Hydrochinonphtaleïns s. A. **372**, 298. Durch Condensation von Phtalsäureanhydrid mit Orcin entstehen drei **Orcinphtaleïne**; nur dasjenige Orcinphaleïn, welches 2 Hydroxylgruppen in p-Stellung zum Phtalsäurerest enthält, erweist sich als vollkommenes Analogon des Fluoresceïns (B. **29**, 2630).

Pyrogallolphtaleïn, Galleïn $HOCO[2]C_6H_4C\langle{}^{C_6H_2(OH)_2}_{C_6H_2(OH)}\rangle{}^{O}_{=O}$ (?) entsteht durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Pyrogallussäure auf 200°. Grün schillernde Krystalle, die sich in Alkohol und in Alkalien mit dunkelroter Farbe lösen, ein Alkaliüberschuss färbt die Lösung blau. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt das Galleïn in **Coeruleïn**, einen lichtechten, grünen Anthracenfarbstoff (A. **209**, 249; C. 1900 II, 100; 1901 II, 775). **Tetrachlorgalleïn** s. C. 1909 II, 2161.

Oxyhydrochinonphtaleïn ist ebenso wie das isomere Galleïn und im Gegensatz zu dem **Phloroglucinphtaleïn**, welches die Hydroxylgruppen nicht in Orthostellung enthält, ein ausgezeichneter Beizenfarbstoff für Baumwolle. Oxyhydrochinonphtaleïn wird wie das Galleïn durch conc. Schwefelsäure zu einem Anthracenderivat **Violeïn** condensirt; Oxyhydrochinon reagirt wie Resorcin auch mit vielen anderen 1,2-Dicarbonsäureanhydriden unter Phtaleïnbildung (B. **34**, 2617, 2637; **35**, 1782; **36**, 1070).

Rhodamine nennt man die Phtaleïne des m-Amidophenols und seiner Abkömmlinge; sie sind ähnlich wie das Fluoresceïn constituirte prachtvolle rote Farbstoffe. Das einfachste Rhodamin entsteht durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid und m-Amidophenolchlorhydrat mit conc. Schwefelsäure auf 190° (B. **21**, R. 682; **38**, 3516; **39**, 2744).

Weit stärker gefärbt als das Chlorhydrat dieses einfachsten Rhodamins sind die **alkylirten Rhodamine**, die 1. durch Erhitzen des einfachen Rhodaminchlorhydrats mit Alkyljodiden, 2. leichter durch Condensation von alkylirten und phenylirten m-Amidophenolen mit Phtalsäureanhydrid (B. **21**, R. 682, 920; **22**, R. 788; C. 1898 II, 193, 1049), 3. durch Erhitzen von Fluoresceïnchlorid, F. 252°, dem Einwirkungsproduct von PCl_5 auf Fluoresceïn, mit Dialkylaminen (B. **22**, R. 625, 789) erhalten werden. Anisoline, Alkylaether der Rhodamine (?) s. B, **25**, R. 866. Succinrhodamin, aus Bernsteinsäureanhydrid und m-Amidophenol (B. **23**, R. 532).

Disalicylsäurephtalid $C_6H_4\begin{cases}[1]C[C_6H_3(OH)COOH]_2 \\ [2]COO\end{cases}$, F. 276° u. Z.; entsteht neben Phtaloylsalicylsäure (S. 551) aus Phtalsäureanhydrid, Salicylsäureester und $AlCl_3$ (A. **303**, 280).

IIIB. p-Phenylenbisdiphenylmethan $C_6H_4\langle{}^{CH(C_6H_5)_2}_{CH(C_6H_5)_2}$, F. 172°, aus dem entsprechenden Glycol (s. u.) durch Reduction mit Zink und Eisessig. Abkömmlinge dieses Kohlenwasserstoffs werden durch Einführung der $CH(C_6H_5)_2$-Gruppe in Chinone und chinoïde Substanzen mittelst Benzhydrolen (S. 542) erhalten: **Benzochinonbisdiphenylmethan** $C_6H_2O_2[CH(C_6H_5)_2]_2$, F. 250°. **Benzochinonbistetramethyldiamidodiphenylmethan**, F. 245°, aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Chinon beim Erwärmen in alkoholischer Lösung (B. **32**, 2146).

p-**Phenylenbisdiphenylcarbinol**, *Tetraphenyl*-p-*xylylenglycol* $(C_6H_5)_2C(OH)[1]C_6H_4[4]C(OH)(C_6H_5)_2$, F. 169°, wird aus Terephtalsäureester und C_6H_5MgBr gewonnen; die Benzollösung des Bromids $(C_6H_5)_2CBrC_6H_4CBr(C_6H_5)_2$ giebt beim Kochen mit Silber: **Tetraphenyldimethylenchinon** $(C_6H_5)_2C{:}C_6H_4{:}C(C_6H_5)_2$, orangerote Nadeln, F. 239—242°; letzteres addirt Brom unter Entfärbung, scheidet aus HJ-Säure Jod ab und steht den *Methylenchinonen*

(S. 309) nahe (B. **37**, 1463; **41**, 2746). Tetraphenylmethylenchinone entstehen ferner durch Condensation von 2 Mol. Diphenylketen mit 1 Mol. Chinon unter Abspaltung von $2CO_2$ aus den zunächst gebildeten unbeständigen β-Dilactonen (S. 580). Behandelt man das Glycol mit Anilinsalz oder mit Phenol in Eisessig, so entstehen: p_2-**Diamido-** und p_2-**Dioxy-Hexaphenyl-p-xylol** $H_2NC_6H_4.C(C_6H_5)_2C_6H_4C(C_6H_5)_2C_6H_4NH_2$, F. 358°, und $HOC_6H_4C(C_6H_5)_2C_6H_4C(C_6H_5)_2C_6H_4OH$, F. 304° (B. **37**, 2001).

III C. Tetraphenylmethan $C(C_6H_5)_4$, F. 282°, Kp. 431°, sublimirend, wird aus dem Diazoniumsulfat des p-Aminotetraphenylmethans durch Kochen mit Alkohol gewonnen und entsteht auch in geringer Menge durch Erhitzen von Triphenylmethanazobenzol (S. 557) auf 100° (B. **36**, 1090), sowie durch Umsetzung von Triphenylchlormethan mit Phenylmagnesiumchlorid (B. **39**, 1463). p-**Amido-** und p-**Oxytetraphenylmethan** $NH_2[4]C_6H_4C(C_6H_5)_3$, F. 245°, und $HO[4]C_6H_4C(C_6H_5)_3$, F. 282°, erhält man leicht aus Triphenylcarbinol in Eisessig durch Erhitzen mit Anilinchlorhydrat bez. Phenol und conc. Schwefelsäure (B. **35**, 3018; **36**, 407; **37**, 659; A. **363**, 284).

p-**Diphenylmethyltetraphenylmethan** $(C_6H_5)_2CH[4]C_6H_4C(C_6H_5)_3$, F. 231°, entsteht aus Triphenylcarbinol oder dessen Chlorid durch Reduction mit Zink und Zinnchlorür, Salzsäure und Eisessig, sowie aus dem Hexaphenylaethan bez. Triphenylmethyl (S. 598) durch Einwirkung von Salzsäure (B. **37**, 4790). Es ist auch synthetisch vom p-Benzoyltriphenylmethan $C_6H_5COC_6H_4CH(C_6H_5)_2$, F. 166°, ausgehend erhalten worden (B. **41**, 2421).

IV. Homologe Di- und Polyphenylparaffine.

Vom Diphenylmethan leiten sich homologe Reihen, abgesehen von der Substitution in den Benzolresten, einmal dadurch ab, dass H-Atome des Methylenrestes durch Alkylgruppen ersetzt werden: Diphenylmethyl-, Diphenyldimethyl-, Diphenylaethyl-, Diphenylpropylmethan u. s. w., allgemein als *gem-*[1]*-Diphenylparaffine* zu bezeichnen, andrerseits dadurch, dass sich zwischen die beiden Benzolreste neue C-Atome einschieben: ω,ω-Diphenylaethan oder Dibenzyl, ω,ω-Diphenylpropan, ω,ω-Diphenylbutan, ω,ω-Diphenylpentan u. s. w.

Es ist im Folgenden die Gruppe des as-Diphenylaethans und der homologen gem-Diphenylparaffine vorangestellt, deren Glieder sich im Verhalten an das Diphenylmethan und dessen Derivate anschliessen, daneben aber in mannigfachen genetischen Beziehungen zur Dibenzylgruppe stehen; vgl. Benzilsäure, Diphenylacetaldehyd, Stilben, Tolan. Darauf folgt die wichtige Gruppe des Dibenzyls oder sym-Diphenylaethans, weiterhin die ω,ω-Diphenylpropan-, -butan-, -pentan-, -hexangruppe. Mit den Grundkohlenwasserstoffen der einzelnen Gruppen sind die in den Benzolresten oder in der diese verbindenden Seitenkette alkyl- oder phenylsubstituirten Abkömmlinge verknüpft, auf die gesättigten folgen jeweils die ungesättigten Kohlenwasserstoffe bez. deren Abkömmlinge.

---

[1]) Die Vorsilbe gem- bezeichnet, dass zwei gleiche Gruppen an ein C-Atom gebunden sind, abgeleitet von gemini, die Zwillinge (v. Baeyer B. **31**, 2068).

A. gem-**Diphenylparaffine** und ihre **Derivate** entstehen allgemein:

1. Durch Condensation von Aldehyden, Aldehydhalogeniden, Glyoxylsäure u. a. mit Benzolkohlenwasserstoffen, Phenolen oder tertiären Anilinen, ähnlich wie Diphenylmethane (S. 539) sich mittelst Methylal, Methylenjodid u. s. w. bilden: $CH_3CHO + 2C_6H_6 \longrightarrow CH_3CH(C_6H_5)_2 + H_2O$.

2. Diphenylalkylcarbinole erhält man durch Condensation von Benzophenon mit Magnesiumalkyljodiden oder aus Phenylmagnesiumbromid mit Fettsäure-estern oder -chloriden (Grignard'sche Reactionen). Die Carbinole spalten leicht Wasser ab und bilden gem-Diphenylolefine, die durch Na und Alkohol zu gem-Diphenylparaffinen reducirbar sind:

$$(C_6H_5)_2CO \xrightarrow{CH_3MgJ} (C_6H_5)_2C(OH)CH_3 \xleftarrow{CH_3CO_2R} 2C_6H_5MgBr$$

$$(C_6H_5)_2C(OH).CH_2CH_3 \longrightarrow (C_6H_5)_2C{:}CHCH_3 \longrightarrow C_6H_5CH_2.CH_2CH_3.$$

Durch Oxydation geben alle hierher gehörigen Substanzen Benzophenon oder dessen Derivate.

as-**Diphenylaethan** $(C_6H_5)_2CHCH_3$, Kp. 269° (Kp.$_{13}$ 145°) entsteht aus Benzol und Paraldehyd mit gekühlter Schwefelsäure, ferner aus Aethylidenchlorid CH_3CHCl_2, α-Bromaethylbenzol $C_6H_5.CHBrCH_3$, Styrol oder Acetylen mit Benzol und $AlCl_3$, aus as-Diphenylaethylen (s. u.) durch Reduction mit Na und Alkohol. Durch Chromsäuremischung wird das as-Diphenylaethan unter Abspaltung der Methylgruppe zu Benzophenon (S. 544) oxydirt; Einwirkung von Aluminiumchlorid s. B. **27**, 3238. Durch Einwirkung von Salpetersäure wird das as-Diphenylaethan nicht in den Benzolresten, sondern in der Seitenkette nitrirt; es entstehen **Diphenylaethylenglycolmononitrit** $(C_6H_5)_2C(OH).CH_2(ONO)$, F. 100°, **Diphenylvinylnitrit** $(C_6H_5)_2C{=}CH.(ONO)$, F. 86°, und ein Dinitrit, F. 149°, das vielleicht ein Diphenylaethylenabkömmling ist. Die drei Verbindungen besitzen ein grosses Krystallisationsvermögen, bilden gelbe Krystalle und gehen bei der Oxydation in Benzophenon über (A. **233**, 330; C. 1905 II, 825).

as-**Phenolphenylaethan** $C_6H_5CH(CH_3)C_6H_4OH$, F. 58°, entsteht aus Phenol und Styrol mittelst Schwefelsäure; ähnlich verhalten sich die homologen Phenole, Naphtole u. s. w. gegen Styrol (B. **24**, 3891). as-**Diphenolaethan** $(C_6H_4OH)_2CHCH_3$, F. 122°, aus Aldehyd mit Phenol (B. **19**, 3009). as-p_2-**Tetramethyldiamidodiphenylaethan** $[(CH_3)_2NC_6H_4]_2CHCH_3$, F. 69°, wird durch salpetrige Säure unter Bildung von p-Nitrodimethylanilin gespalten (C. 1899 II, 203; 1900 I, 252).

gem-**Diphenylpropan, -butan, -hexan,** Kp.$_{10}$ 142°, 150°, 164°, aus den entsprechenden Olefinen (s. u.) mit Na und Alkohol (C. 1902 II, 1209).

Diphenyl-methyl-, -aethyl-, -propyl-, -amyl-carbinol $(C_6H_5)_2C(OH)R$, F. 81°, F. 95°, Kp.$_{15}$ 185°, F. 47°, aus Benzophenon mit Alkylmagnesiumjodiden oder Phenylmagnesiumbromid und Fettsäureestern nach Bildungs weise 2 (s. oben). Durch Destillation oder wasserentziehende Mittel erhält man aus diesen Carbinolen: gem-**Diphenyl-aethylen, -propylen, -butylen, -hexylen,** Kp. 270°, 280°, F. 52°, 292°, 314°; as-Diphenylaethylen entsteht auch aus α-Diphenyl-β-chloraethan (s. u.), sowie aus as-Dibromaethylen mit Benzol und $AlCl_3$; es spaltet durch Autoxydation leicht Formaldehyd ab. gem-Diphenylpropylen giebt mit Brom sogleich α-**Diphenyl-β-brompropylen** $(C_6H_5)_2C{:}CBrCH_3$, F. 49° (B. **35**, 2646; **37**, 230, 1447; C. 1901 I, 1337; 1902 II, 1209). o-**Oxydiphenylaethylen** $HO[2]C_6H_4C(C_6H_5){:}CH_2$, Kp.$_{13}$ 167°, s. B. **36**, 4002.

Eine Reihe von Halogenderivaten monosubstituirter Diphenylaethylene der allgemeinen Formel $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_6H_4X}{>}C{:}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{Hlg}$ treten in cis-transisomeren Formen

auf, die durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht ineinander umgewandelt werden können (A. **342**, 1; B. **42**, 4865).

as-**Diphenylmonochloraethan** $(C_6H_5)_2CHCH_2Cl$, Oel, **Diphenyldichloraethan** $(C_6H_5)_2CHCHCl_2$, F. 80°, **Diphenyltrichloraethan** $(C_6H_5)_2CHCCl_3$, F. 64°, bilden sich aus Mono-, Di- und Trichloracetaldehyd (Chloral) mit Benzol und Schwefelsäure (A. **306**, 72). Mit Alkali entstehen aus diesen Substanzen durch HCl-Abspaltung: as-Diphenylaethylen (s. o.), **Diphenylmonochloraethylen** $(C_6H_5)_2C{:}CHCl$, F. 42°, Kp. 298°, und **Diphenyldichloraethylen** $(C_6H_5)_2C{:}CCl_2$, F. 80°, Kp. 316°, das sich auch unter den Condensationsproducten von Chloral mit Benzol durch Aluminiumchlorid findet (B. **26**, 1955); beim Erhitzen mit Natriumalkoholat giebt das Diphenyldichloraethylen: Diphenylessigsäure (S. 580). Erhitzt man das Diphenylmonochloraethan für sich, so entsteht unter gleichzeitiger HCl-Abspaltung und Umlagerung: *Stilben* (S. 584). Aehnlich entsteht durch Behandlung von Diphenyldichloraethan mit Zinkstaub und Alkohol Stilben durch Reduction und Umlagerung. Aus Diphenylmonochloräethylen entsteht beim Erhitzen mit Natriumaethylatlösung, neben **Diphenylvinylaethylaether** $(C_6H_5)_2C{:}CHOC_2H_5$, durch Umlagerung *Tolan* (S. 586):

$$(C_6H_5)_2CH.CH_2Cl \xrightarrow{-HCl} C_6H_5CH{:}CHC_6H_5;\quad (C_6H_5)_2C{:}CHCl \xrightarrow{-HCl} C_6H_5C{:}CC_6H_5.$$

Diese Umlagerungsreactionen sind auch auf eine Reihe substituirter Diphenylmono- und -trichloraethane und Diphenylmonochloraethylene ausgedehnt worden (A. **279**, 319; B. **26**, R. 270).

as-**Diphenylaethylenglycol** $(C_6H_5)_2C(OH).CH_2OH$, F. 121°, entsteht aus Glycolsäureester oder Benzoylcarbinol (S. 358) durch Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid. Analog erhält man **Diphenylpropylenglycol** $(C_6H_5)_2C(OH).CH(OH).CH_3$, F. 96°, aus Milchsäureester, 1,1-**Diphenylglycerin** $(C_6H_5)_2C(OH)CH(OH).CH_2OH$, F. 158°, aus Glycerinsäureester, und das **Diphenylaethylenchlorhydrin** $(C_6H_5)_2C(OH).CH_2Cl$, F. 66°, aus Chloressigester und C_6H_5MgBr. Letzteres giebt beim Erwärmen mit Natriumaethylat das **Diphenylaethylenoxyd** $(C_6H_5)_2\overset{|}{C}.O.\overset{|}{C}H_2$, F. 56° (B. **39**, 1753, 2288).

Das Diphenylaethylenglycol geht beim Erhitzen mit 20procentiger SO_4H_2, das Diphenylaethylenoxyd bei der Destillation im Vacuum in den **Diphenylacetaldehyd** $(C_6H_5)_2CH.CHO$, $Kp._9$ 166°, Oxim, F. 120°, über, der auch aus dem Diphenylvinylaethylaether (s. o.) durch Verseifen mit Eisessig und Salzsäure statt des Diphenylvinylalkohols entsteht; in mancher Beziehung verhält er sich indessen den Oxymethylenverbindungen (S. 361 u. a. O.) analog; durch Oxydation giebt er nicht die Säure, sondern unter Abspaltung der CHO-Gruppe Benzophenon (B. **24**, 1780; **25**, 1781). Der Diphenylacetaldehyd entsteht auch aus den Hydrobenzoïnen durch wasserentziehende Mittel neben deren Anhydriden (S. 588):

$$C_6H_5CHOH.CHOHC_6H_5 \xrightarrow{-H_2O} (C_6H_5)_2CH.CHO,$$

durch eine den oben angeführten Umlagerungen der as-Diphenylchloraethane und -aethylene entgegengesetzte Atomverschiebung, welche an die Pinakolinumlagerung der Pinakone (Bd. I) erinnert (vgl. Benzilsäureumlagerung).

Analog erhält man aus Methyl- und Aethylhydrobenzoïn $C_6H_5CH(OH).C(Alk)OHC_6H_5$ den α,α-**Diphenylpropionaldehyd** $(C_6H_5)_2C(CH_3).CHO$, $Kp._{12}$ 176°, bez. den α,α-**Diphenylbutyraldehyd** $(C_6H_5)_2C(C_2H_5).CHO$, Kp. 314° (C. 1907 I, 726).

as-**Diphenylaceton** $(C_6H_5)_2CH.COCH_3$, F. 45° und 61° (dimorph), Oxim, F. 164°, entsteht beim Erhitzen von Diphenylpropylenglycol (s. o.) mit verd. HCl (B. **39**, 2302).

Diphenylketen $(C_6H_5)_2C:CO$, Kp.$_{12}$ 146°, rotgelbe Flüssigkeit, welche in der Kältemischung zu strohgelben Krystallen erstarrt, ist der zuerst aufgefundene (Staudinger 1905) und am eingehendsten untersuchte Vertreter der interessanten Körperklasse der Ketene (vgl. Bd. I). Es entsteht durch Einwirkung von Zink auf Diphenylchloressigsäurechlorid (S. 581), oder durch HCl-Entziehung aus Diphenylessigsäurechlorid mittelst tertiärer Basen (A. **356**, 51). Bemerkenswert ist seine sehr glatt verlaufende Bildung beim Erhitzen von Azibenzil (S. 590) unter Abspaltung von N_2 und Wanderung einer Phenylgruppe (B. **42**, 2346):

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5CO \end{matrix} \!\!>\! C \!<\! \begin{matrix} N \\ \dot{N} \end{matrix} \xrightarrow{-N_2} \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5CO \end{matrix} \!\!>\! C \!<\! \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!>\! C{=}CO,$$

eine Reaction, welche der Bildung von Stilben aus Diphenylmonochloraethylen (S. 579) und von Tetraphenylaethylen aus Benzpinakolinalkohol (S. 598) analog erscheint.

Das Diphenylketen ist beständiger als die aliphatischen Vertreter dieser Körperklasse und zeigt keine Neigung zur Polymerisation; dagegen weist es eine gleich grosse Reactionsfähigkeit auf: 1. Mit Wasser bildet es Diphenylessigsäure bez. deren Anhydrid, 2. mit Alkoholen Diphenylessigester, 3. mit HCl Diphenylessigsäurechlorid, 4. mit NH_3, Phenylhydrazin, primären und secundären Basen die entsprechenden Diphenylessigsäurederivate, 5. mit organischen Säuren entstehen gemischte Säureanhydride, 6. mit Natriummalonester Diphenylacetylmalonester $(C_6H_5)_2CH.COCH(CO_2R)_2$, 7. mit Phenylmagnesiumbromid Triphenylvinylalkohol $(C_6H_5)_2C:C(OH)C_6H_5$, 8. mit Schiff'schen Basen (S. 252) vereinigt es sich unter Bildung von β-Lactamen:

$$(C_6H_5)_2C{=}CO + C_6H_5CH{=}NC_6H_5 \longrightarrow \begin{matrix} (C_6H_5)_2C{-\!\!-}CO \\ C_6H_5\dot{C}H{-}\dot{N}C_6H_5 \end{matrix}.$$

9a. mit α,β-ungesättigten Aldehyden und Ketonen entstehen beim Erwärmen der Componenten in indifferenten Lösungsmitteln unbeständige β-Lactone, welche im Entstehungszustande in CO_2 und mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe zerfallen (B. **42**, 4249):

$$(C_6H_5CH:CH)_2CO + (C_6H_5)_2C:CO \rightarrow (C_6H_5CH:CH)_2C \!<\! \begin{matrix} C(C_6H_5)_2 \\ O{-\!\!-} \end{matrix} \!>\! CO \xrightarrow{-CO_2} (C_6H_5CH:CH)_2C:C(C_6H_5)_2,$$

9b. Den α,β-ungesättigten Ketonen analog reagiren die Chinone; je nach den angewandten Mengenverhältnissen bilden sich Mono- oder Dilactone von β-Oxysäuren. Während letztere sofort in $2CO_2$ und Tetraphenyldimethylenchinone (S. 577) zerfallen:

$$\underset{\lfloor______ O ______\rfloor}{CO.C(C_6H_5)_2} \!>\! C_6H_4 \!<\! \underset{\lfloor__ O __\rfloor}{C(C_6H_5)_2.CO} \xrightarrow{-2CO_2} (C_6H_5)_2C:C_6H_4:C(C_6H_5)_2,$$

können die Monolactone isolirt werden und werden erst beim Erwärmen in CO_2 und Diphenylchinomethane (S. 566) gespalten (vgl. a. S. 583).

Durch o-Substituenten wird die Reactionsfähigkeit der Chinongruppen herabgedrückt, so dass Chloranil (S. 225) und Anthrachinon (s. d.) sich nicht mehr mit Diphenylketen vereinigen (A. **380**, 243).

Diphenylessigsäure $(C_6H_5)_2CHCO_2H$, F. 146°, entsteht aus ihrem Nitril durch Verseifen, durch Reduction von Benzilsäure mit HJ-Säure und Phosphor in Eisessiglösung (A. **275**, 84) aus Diphenyl-dichloraethylen (S. 579), beim Erhitzen mit Natriumalkoholatlösungen auf 180°, eine Reaction, welche sich verallgemeinern lässt (A. **306**, 79). Methylester, F. 60°, Aethyl-

ester, F. 58°, Chlorid, F. 57°. Durch Oxydation bildet die Säure Benzophenon, durch Erhitzen mit Natronkalk: Diphenylmethan.

Diphenylessigsäurenitril $(C_6H_5)_2CHCN$, F. 72°, $Kp._{12}$ 184°, wird synthetisch aus Diphenylbrommethan mit $Hg(CN)_2$ und durch Condensation von Mandelsäurenitril $C_6H_5CH(OH)CN$ und Benzol mittelst Zinntetrachlorid gewonnen (B. **25**, 1615). Der Wasserstoff der CH-Gruppe lässt sich leicht durch den Benzolrest, aber nur schwierig durch Alkylreste ersetzen (A. **275**, 87). Durch Einwirkung von Jod auf die Natriumverbindungen entsteht Tetraphenylbernsteinsäurenitril (S. 600).

p_2-**Ditolyl-, -Dianisyl- und -Diphenetylessigsäure**, F. 144°, 110° und 114° (A. **306**, 81).

Tetranitrodiphenylessigsäure $[(NO_2)_2C_6H_3]_2CHCOOH$ wird in Form ihres Aethylesters, F. 154°, aus Dinitrophenylacetessig- oder -malonsäureester (S. 379, 381) mit o,p-Dinitrobrombenzol unter Verdrängung der $COCH_3$- bez. $CO_2.C_2H_5$-Gruppe erhalten und entsteht auch direct durch Einführung des Dinitrophenylrestes in Dinitrophenylessigester (S. 292). Der Ester bildet mit Kalium und Natrium metallglänzende Salze, die sich in Alkohol und Wasser mit dunkelblauer Farbe lösen; vgl. das ähnliche Verhalten von Tetranitrodiphenylmethan $[(NO_2)_2C_6H_3]_2CH_2$, Trinitrotriphenylmethan $(NO_2C_6H_4)_3CH$ (S. 540, 553) und Trinitrophenylmalonester (S. 382) (B. **21**, 2476).

p_2-**Diamidodiphenylessigsäure** $[NH_2C_6H_4]_2CHCO_2H$, F. 234°, entsteht durch Umlagerung der Dianilidoessigsäure $(C_6H_5NH)_2CHCO_2H$ (S. 100) beim Erhitzen mit Anilin und Anilinchlorhydrat (B. **41**, 3019, 3031).

p-**Oxydiphenylessigsäure**, F. 173°, entsteht aus Mandelsäure oder derem Nitril mit Phenol und Schwefelsäure (73 pct.) neben dem o-**Oxydiphenylessigsäurelacton** $C_6H_5CH\langle{}^{C_6H_4}_{CO}\rangle O$, F. 114°. Letzteres liefert ein Bromderivat, das sich leicht in o-Oxydiphenylglycocoll $HOC_6H_4C(C_6H_5)(NH_2)COOH$ überführen lässt (B. **31**, 2812).

Tetraoxydiphenylessigsäure $[C_6H_3(OH)_2]_2CHCOOH$ wird durch Condensation von Chloral mit Resorcin durch Kaliumbisulfat erhalten; es ist gelb gefärbt, löst sich in kalten Alkalien mit roter Farbe und giebt ein Triacetylderivat, F. 152° (B. **29**, R. 776; C. 1897 II, 739).

Benzilsäure, Diphenylglycolsäure $(C_6H_5)_2C(OH)COOH$, F. 150°, entsteht aus Diphenylessigsäure mit Brom und Wasser und durch eine intramoleculare Atomverschiebung aus Benzil beim Erwärmen mit alkoholischem Kali oder Schmelzen mit KOH (Darstellung s. A. **356**, 71; B. **41**, 1644). Sie entsteht ferner durch Kochen von Benzoïn (S. 589) mit wässerigem Kali unter Durchleiten von Luft als Oxydationsmittel (B. **19**, 1868; vgl. C. 1902 I, 1012):

$$C_6H_5COCOC_6H_5 \xrightarrow{H_2O} (C_6H_5)_2C(OH)COOH.$$

Durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt färbt sich die Benzilsäure blutrot und löst sich mit derselben Farbe in conc. Schwefelsäure; durch die Einwirkung von kalter conc. Schwefelsäure auf die Benzilsäure bilden sich Abkömmlinge des Diphenylendiphenylaethans (s. d. und B. **29**, 734).

Mit Phosphorchloriden erhält man aus Benzilsäure **Diphenylchloressigsäure** $(C_6H_5)_2CClCO_2H$, F. 119° u. Z. (B. **36**, 145) und **Diphenylchloressigsäurechlorid**, F. 50° (A. **356**, 72); mit P_2O_5 oder $COCl_2$ und Pyridin entsteht **Benzilid** $(C_6H_5)_2C\langle{}^{O.CO}_{CO.O}\rangle C(C_6H_5)_2$, F. 196° (B. **35**, 3642). Mit HJ und Phosphor wird sie zu Diphenylessigsäure reducirt, beim Destilliren des Baryumsalzes bildet sie Benzhydrol (S. 542), durch Oxydation Benzophenon.

Aehnlich wie die Benzilsäure bilden sich p-**Tolilsäure** $(CH_3C_6H_4)_2C(OH)CO_2H$, **Anisilsäure** $(CH_3OC_6H_4)_2C(OH)CO_2H$, **Cuminilsäure** $(C_3H_7C_6H_4)_2C(OH)CO_2H$, **Hexamethoxybenzilsäure** $[(CH_3O)_3C_6H_2]_2C(OH)CO_2H$ aus den entsprechenden substituirten Benzilen (S. 592).

Homolog mit der Diphenylessigsäure ist die **β,β-Diphenylpropionsäure** $(C_6H_5)_2CHCH_2COOH$, F. 149°, welche durch Anlagerung von Phenylmagnesiumbromid an Zimmtsäureester (C. 1905 I, 522) oder von Benzol an Zimmtsäure mittelst Schwefelsäure in ähnlicher Weise wie Phenolphenylaethan aus Styrol und Phenol (S. 578) gewonnen wird. Sie wird durch weitere Einwirkung von Schwefelsäure zu γ-Phenylhydrindon (S. 619) condensirt. Die α-Brom-β,β-diphenylpropionsäure, F. ca. 164°, und noch leichter ihr Kaliumsalz, zerfällt beim Eindampfen ihrer wässerigen Lösung in CO_2, HBr und Stilben (S. 584), eine Reaction, die der Bildung dieses Kohlenwasserstoffs aus Diphenylmonochloraethylen (S. 579) entspricht (C. 1905 II, 1022). Ebenso wie die Diphenylpropionsäure werden **Phenyltolyl-, Phenylxylylpropionsäure** u. a. gewonnen (B. **26**, 1579). Durch Oxydation mit Permanganat geben diese Säuren Benzophenon, Phenyltolylketon, Phenylxylylketon u. s. f. **γ,γ-Diphenylbuttersäure** $(C_6H_5)_2CHCH_2CH_2COOH$, F. 107°, aus γ-Phenylbutyrolacton (S. 370) oder Phenylisocrotonsäure (S. 408) mit Benzol und $AlCl_3$ (C. 1907 II, 2045).

α,α-Diphenylpropionsäure $(C_6H_5)_2C(CH_3)CO_2H$, F. 173°, und deren Homologe erhält man durch Condensation von Phenylbrenztraubensäure (S. 377) mit Benzol und seinen Homologen mittelst conc. SO_4H_2 (B. **14**, 1595). Beim Erwärmen mit conc. SO_4H_2 geben sie unter Abspaltung von CO Diphenylcarbinole, die ihrerseits leicht in Wasser und as-Diarylaethylene zerfallen (B. **38**, 839).

β-Phenylzimmtsäure $(C_6H_5)_2C{:}CH.CO_2H$, F. 162°, entsteht analog wie die β-Alkylzimmtsäuren (S. 407) aus dem Condensationsproduct von Benzophenon mit Bromessigester und Zink (B. **40**, 4537; **41**, 324), sowie aus α-Brom-β,β-diphenylpropionsäure mit alkoholischem Kali (C. 1905 I, 522).

γ-Diphenylitaconsäure $(C_6H_5)_2C{:}C(COOH).CH_2COOH$, F. 169° u. Z.; ihr Ester wird durch Condensation von Benzophenon mit Bernsteinsäureester durch Natriumaethylat erhalten; die Säure giebt beim Erhitzen unter vermindertem Druck ein Anhydrid, F. 147—150°, dessen Sodalösung durch Ansäuern **Diphenylcitraconsäure** $(C_6H_5)_2CHC(COOH){:}CHCOOH$, F. 110—115° u. Z., liefert. Durch conc. Schwefelsäure wird die Diphenylitaconsäure zu Phenylindonessigsäure (S. 618) condensirt; mit Brom giebt sie **γ-Diphenylbromparaconsäure** $(C_6H_5)_2C.CBr(COOH).CH_2.COO$, welche beim Erwärmen mit Wasser in **γ-Diphenylaconsäure**, F. 139°, und weiterhin unter CO_2-Abspaltung in **γ-Diphenylcrotolacton** $(C_6H_5)_2C.CH{:}CH.COO$, F. 131°, übergeht (A. **308**, 89). **γ-Diphenyl-α,β-dichlorcrotonsäure** $(C_6H_5)_2CH.CCl{:}CClCOOH$, F. 152°, entsteht aus dem Mucochlorsäurechlorid (s. Bd. I) Benzol und $AlCl_3$ (C. 1897 II, 570). **γ-Diphenylacetacrylsäureester** $(C_6H_5)_2C{:}C(COCH_3)COOC_2H_5$, F. 76°, aus Benzophenonchlorid und Cu-Acetessigester, giebt durch Ketonspaltung: **Diphenylbutenon** $(C_6H_5)_2C{:}CHCOCH_3$, F. 33°, Kp.₁₃ 190° (B. **32**, 1433).

1,1,1-**Triphenylaethan** $(C_6H_5)_3C.CH_3$, F. 95°, **-propan**, F. 51°, **-butan**, F. 79°, und Homologe entstehen aus Triphenylchlormethan und Alkylmagnesiumhaloïden (B. **39**, 2957).

Triphenylacetaldehyd $(C_6H_5)_3C.CHO$, F. 223°, aus Triphenylmagnesiumchlorid und Ameisensäureester. **Triphenylmethylaethylketon** $(C_6H_5)_3C.COC_2H_5$, F. 104°, aus Triphenylessigsäurechlorid und C_2H_5MgJ (B. **43**, 1137).

Triphenylessigsäure $(C_6H_5)_3.C.CO_2H$, F. 265° u. Zers. in Triphenylmethan und CO_2, ist ebenso wie ihre Substitutionsproducte eine sehr schwache Säure; sie ist mit den früher beschriebenen Triphenylmethancarbonsäuren (S. 569) isomer. Man stellt sie dar durch Einwirkung von CO_2 auf Phenylmagnesiumchlorid (B. **39**, 634). Sie entsteht ferner aus Trichloressigsäure oder Diphenylchloressigsäure mit Benzol und $AlCl_3$ (B. **36**, 145) sowie durch Leiten von CO_2 über Triphenylmethankalium (S. 553) bei 200°. Beim Erwärmen mit conc. SO_4H_2 zerfällt sie glatt in CO und Triphenylcarbinol (S. 555); analog liefert ihr Chlorid, F. 128°, bei gleicher Behandlung Triphenylchlormethan. Sie ist sehr schwer esterificirbar. Ihre Ester: Methylester, F. 186°, Phenylester, F. 123°, Triphenylmethylester, F. 185° (A. **359**, 196) zersetzen sich beim Erhitzen unter Abspaltung von CO_2. Amid, F. 246°, Anhydrid, F. 163° (B. **41**, 438). Ihr Nitril, F. 127°, entsteht aus Triphenylchlor- oder -brommethan (S. 555) mit $Hg(CN)_2$ (A. **194**, 260; B. **28**, 2782) oder durch Entamidiren des Hydrocyanpararosanilins (B. **26**, 2225). p_3-**Triamidotriphenylessigsäurenitril**, *Hydrocyanpararosanilin* wird aus den Pararosanilinsalzen durch Erwärmen mit Alkohol und Cyankalium gewonnen, ebenso entsteht aus den Rosanilinsalzen das *Hydrocyanrosanilin*. Nach Hantzsch entstehen hierbei zunächst chinoïde Ammoniumcyanide, welche sich schon in der Lösung in die Nitrile umlagern (B. **33**, 287):

$$(NH_2.C_6H_4)_2C{:}C_6H_4{:}NH_2CN \longrightarrow (NH_2.C_6H_4)_2C(CN).C_6H_4.NH_2.$$

Die Chlorhydrate dieser Hydrocyanverbindungen zerfallen beim Erhitzen in HCl, HCN und die Rosanilinsalze.

Substituirte Triphenylessigsäuren, besonders Phenolderivate werden leicht aus Benzilsäure mit Phenolen durch Condensation mittelst Zinntetrachlorid gewonnen (B. **34**, 3080; **37**, 664; **40**, 4060):

$$(C_6H_5)_2C\langle{}^{OH}_{COOH} + C_6H_5OH \xrightarrow{SnCl_4} (C_6H_5)_2C\langle{}^{C_6H_4OH}_{COOH}.$$

Diphenyl-p-tolylessigsäure $CH_3[4]C_6H_4(C_6H_5)_2CCOOH$, F. 205°. **p-Tritolylessigsäure** $(CH_3C_6H_4)_3C.CO_2H$, F. 227°. **p-Oxytriphenylessigsäure** $HO[4]C_6H_4(C_6H_5)_2CCOOH$, F. 212° u. Z. m- und **p-Kresyldiphenylessigsäurelacton** $O[2]C_6H_3(CH_3)[1]C(C_6H_5)_2CO$, F. 126° und 130°. o- und **m-Xylenyldiphenylessigsäurelacton**, F. 178° und 170°. **Thymoyl-** und **Carvacroyldiphenylessigsäure** $HO[4]C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)[1]C(C_6H_5)COOH$ etc.

Diphenylmethylchinolcarbonsäurelacton (Formel s. u.), farblose Krystalle, F. 143°, entsteht durch Condensation von Diphenylketen mit überschüssigem Chinon (vgl. S. 580). Beim Erhitzen zerfällt es in CO_2 und Diphenylchinomethan (S. 566). Als Chinolabkömmling zeigt es die für diese Verbindungen characteristische Umlagerung in Benzolderivate unter Wanderung der Alkylgruppe (S. 310); so geht obiges β-Lacton beim Belichten im festen Zustande oder in siedender Benzollösung in das isomere 2,5-**Dioxytriphenylessigsäurelacton**, F. 196°, über:

$$O{:}\langle \quad {}^{C(C_6H_5)_2}_{O} \; CO \longrightarrow HO \quad {}^{(C_6H_5)_2C-CO}_{\cdot O},$$

das auch synthetisch aus Hydrochinon und Benzilsäure mittelst $SnCl_4$ (s. o.) erhalten werden kann (A. **380**, 248).

B. Sym-Diphenylaethangruppe: Dibenzyl, sym-*Diphenylaethan* $C_6H_5CH_2.CH_2C_6H_5$, F. 52°, Kp. 284°, entsteht 1. aus Benzylchlorid $C_6H_5CH_2Cl$ mit Na oder Kupfer; 2. aus Aethylenchlorid oder ω-Chlor-

aethylbenzol (A. **235**, 155) mit Benzol und $AlCl_3$; 3. aus seinen sauerstoffhaltigen Abkömmlingen, Benzoïn, Benzil u. a., sowie aus den ungesättigten Kohlenwasserstoffen, Stilben und Tolan, durch Reduction mit Na und Alkohol (B. **35**, 2647), HJ-Säure, oder Wasserstoff und Ni bei 220° (C. 1908 I, 469). Schliesslich wird es auch 4. durch Oxydation von Toluol mit Kaliumpersulfat erhalten (B. **32**, 2531).

Beim Erhitzen auf 500° bildet das Dibenzyl: Stilben und Tolan (s. auch Phenanthren); durch Oxydation mit CrO_3 oder MnO_4K wird es sogleich in Benzoësäure übergeführt. Durch Nitriren von Dibenzyl entstehen zwei Dinitrodibenzyle: das **p,p-Dinitrodibenzyl**, F. 181°, bildet sich auch aus p-Nitrobenzylchlorid mit Zinnchlorür (A. **238**, 273; B. **20**, 909), sowie durch Einwirkung kalter, methylalkoholischer Kalilauge auf p-Nitrotoluol (C. 1908 I, 642). **o,o-Dinitrodibenzyl**, F. 122° (C. 1910 II, 570).

p_2-Diamidodibenzyl kann ähnlich wie das Diamidostilben zur Herstellung von Tetrazofarbstoffen dienen (C. 1899 I, 1171).

o_2-Diamidodibenzyl, F. 68°, durch Reduction von o_2-Diamidostilben gewonnen, giebt beim Erhitzen seines Chlorhydrats: **Imidodibenzyl** $\begin{matrix}CH_2C_6H_4\diagdown \\ CH_2C_6H_4\diagup\end{matrix}NH$, F. 110°, welches einen siebengliedrigen Ring enthält (A. **305**, 96).

Homologe des Dibenzyls: o_2-, m_2- und **p_2-Dimethyldibenzyl**, F. 66°, 82° und Kp. 296°, entstehen durch Oxydation von o-, m- und p-Xylol mit Kaliumpersulfat (B. **32**, 2531).

α,β-Diphenylpropan $C_6H_5CH(CH_3)CH_2C_6H_5$, $Kp._{28}$ 167°, durch Reduction von α-Methylstilben (S. 585). **α,β-Diphenylisobutan** $C_6H_5CH_2C(CH_3)_2C_6H_5$, aus Isobutylenbromid, Benzol und $AlCl_3$ (C. 1901 II, 202).

α,β-Phenyltolylpropan und **α,β-Phenylxylylpropan**, entstehen aus Styrol mit Xylol oder Trimethylbenzol und conc. Schwefelsäure, indem sich die homologen Benzole mit einer Methylgruppe an die ungesättigte Bindung des Styrols anlagern (B. **23**, 3269). **Diphenyldimethylaethan** $C_6H_5CH(CH_3)CH(CH_3)C_6H_5$, F. 123°, entsteht aus α-Halogenaethylbenzol $C_6H_5CHXCH_3$ mit Natrium oder Zinkstaub, sowie aus Aethylbenzol mit Persulfat (B. **26**, 1710; **32**, 434).

Stilben, Toluylen, sym-*Diphenylaethylen* $C_6H_5CH:CHC_6H_5$, F. 124°, $Kp._{12}$ 167°, krystallisirt in grossen glänzenden (στίλβειν, glänzen), monoclinen Blättern oder Prismen. Es entsteht bei einer grossen Reihe von Reactionen und gehört zu den schon längere Zeit bekannten aromatischen Substanzen (Laurent 1844). Es bildet sich 1. durch Erhitzen von Benzylsulfid und Benzyldisulfid (B. **36**, 538); 2. durch Erhitzen von polymerem Thiobenzaldehyd (S. 251) auf 150° oder Destillation von Trithiobenzaldehyd mit Cu (B. **25**, 600); 3. aus Benzaldehyd oder Benzalchlorid mit Na; 4. aus Benzaldehyd und Phenylessigsäure statt der erwarteten Phenylzimmtsäure (J. pr. Ch. [2] **61**, 169). 5. Durch magnesiumorganische Synthesen entstehen Stilben und Homologe aus Benzylmagnesiumchlorid mit Benzaldehyden oder aromatischen Ketonen, indem die als Primärproducte auftretenden Benzylarylcarbinole Wasser abspalten (B. **37**, 453, 1447); 6. durch Erhitzen von Isonitrobenzylcyanid $C_6H_5C(:NOOH)CN$ mit Natronlauge auf höhere Temperatur; wobei zunächst Phenylisonitromethan (S. 239) entsteht, das unter Abspaltung von Natriumnitrit in Stilben übergeht (B. **38**, 502). 7. Aus Benzalazin

$C_6H_5CH:N.N:CHC_6H_5$ (S. 252) und Phenyldiazomethan $C_6H_5CHN_2$ (S. 243) beim Erhitzen unter Abspaltung von Stickstoff. 8. Aus gechlorten asym-Diphenylaethanderivaten, wie $(C_6H_5)_2CH.CH_2Cl$ (S. 579), $(C_6H_5)_2CH.CCl_3$, entstehen Stilbene durch Erhitzen oder mittelst Zinkstaub unter Umlagerung (B. **7**, 1409; J. pr. Ch. [2] **47**, 44; B. **34**, 415); 9. aus Stilbendihalogeniden mit Cu oder KSH (B. **24**, 1776) oder CNK (B. **11**, 1219); bemerkenswert ist ferner 10. die Bildung von Stilben durch Destillation von Fumar- oder Zimmtsäurephenylester (B. **18**, 1945);

$$\underset{\text{Fumarsäurediphenylester}}{C_6H_5OCOCH:CHCOOC_6H_5} \xrightarrow{-CO_2} \underset{\text{Zimmtsäurephenylester}}{C_6H_5CH:CHCOOC_6H_5} \xrightarrow{-CO_2} \underset{\text{Stilben.}}{C_6H_5CH:CHC_6H_5}$$

Vgl. auch den Zerfall des Chlorbenzyldesoxybenzoïns (S. 602) in Benzoylchlorid und Stilben.

Als ungesättigte Verbindung vermag das Stilben noch in einer zweiten, stereoisomeren Form aufzutreten. Dieses **Isostilben** ist flüssig, $Kp._{12}$ 143°, und besitzt einen angenehmen blütenähnlichen Geruch. Es entsteht durch Reduction von Tolan (S. 586) oder von Isobromstilben (S. 592) mit Zinkstaub und Alkohol (A. **342**, 208), ferner aus dem gewöhnlichen Stilben durch Belichten mit ultraviolettem Licht in Benzollösung (B. **42**, 4871), neben dem polymeren Distilben $C_{28}H_{24}$, F. 163° (B. **35**, 4129). Durch Spuren von Jod oder Brom, Destillation unter gewöhnlichem Druck, oder durch die Dämpfe von rauchender NO_3H geht es in das stabile, feste Stilben über. Seiner Bildung aus Tolan entsprechend muss dem Isostilben die cis-Configuration $\begin{matrix}HC.C_6H_5\\ HC.C_6H_5\end{matrix}$, dem gewöhnlichen Stilben also die trans-Configuration $\begin{matrix}HC.C_6H_5\\ C_6H_5CH\end{matrix}$ zugeschrieben werden.

Mit HJ-Säure erhitzt bildet Stilben: Dibenzyl; Halogene und Halogenwasserstoffsäuren addiren sich unter Bildung von Stilbendihalogeniden bez. Halogenwasserstoffestern der Hydrobenzoïne (S. 588). Durch Chromsäure wird Benzaldehyd und Benzoësäure gebildet. Durch mehrstündiges Erhitzen des Stilbens mit Schwefel auf 250° wird es in Thionessal, Tetraphenylthiophen (s. d.) übergeführt. Beim Glühen liefert es Phenanthren (s. d.). Mit N_2O_3 und N_2O_4 vereinigt sich das Stilben zu $C_{14}H_{12}(N_2O_3)$ und $C_{14}H_{12}(N_2O_4)$; ersteres ist durch Kochen mit Eisessig unter teilweiser Zersetzung in das letztere überführbar, welches als **Diphenyldinitroaethan** $C_6H_5CH(NO_2).CH(NO_2)C_6H_5$, α-Mod., F. 236° u. Z., β-Mod., F. 150—152°, aufzufassen ist (vgl. S. 588 u. B. **34**, 3536). Beim Behandeln mit Alkali geht es unter Abspaltung von einem Mol. salpetriger Säure in 7-**Nitrostilben** $C_6H_5CH:C(NO_2)C_6H_5$, F. 75°, über, das auch durch Condensation von Phenylnitromethan und Benzaldehyd mittelst aliphatischer Basen gewonnen wird (B. **37**, 4509) und durch Erwärmen mit methylalkoholischer Kalilauge und darauf mit Salzsäure über eine Reihe von Zwischenproducten in das isomere Benzilmonoxim $C_6H_5COC(NOH)C_6H_5$ umgelagert wird (A. **355**, 269).

α-**Methylstilben** $C_6H_5C(CH_3):CHC_6H_5$, F. 83°, $Kp._{26}$ 183°, und α-**Aethylstilben**, F. 57°, Kp. 296°, aus Desoxybenzoïn mit CH_3MgJ und C_2H_5MgJ, sowie aus Acetophenon mit $C_6H_5CH_2MgCl$ (B. **37**, 457, 1450; C. 1904 II, 1038).

Im Benzolrest substituirte Stilbene werden aus substituirten Benzyl- und Benzalchloriden, sowie durch Condensation von substituirten Benzaldehyden mit Phenylessigsäure (s. o.) gewonnen; so entsteht aus o-Chlorbenzalchlorid mit Cu: o,o'-**Dichlorstilben** $(ClC_6H_4.CH)_2$, F. 97°, aus

Chlornitrobenzylchlorid mit alkoholischem Kali **Dichlordinitrostilben**, F. 294° (B. **25**, 79; **26**, 640).

o,p-**Dinitrostilben** $(NO_2)_2[2,4]C_6H_3CH:CHC_6H_5$, F. 140°, aus Benzaldehyd und o,p-Dinitrotoluol (S. 75) mittelst Piperidin giebt durch partielle Reduction mit Schwefelammon o-**Nitro-p-amidostilben**, F. 111°, mit Zinnchlorür dagegen o-**Amido-p-nitrostilben**, F. 143°, und weiterhin o,p-**Diamidostilben**, F. 120° (B. **34**, 2842). Durch Einwirkung von alkoholischem Kali (vgl. A. **305**, 103) auf o- und p-Nitrobenzylchlorid entstehen je zwei physikalisch isomere o,o'-**Dinitrostilbene**, F. 126° und 196°, und p,p'-**Dinitrostilbene**, F. 210—216° und 280—284° (B. **21**, 2072; **23**, 1959; **26**, 2232), welche durch Reduction entsprechende Diamidostilbene liefern. p_2-**Dinitrostilbendisulfosäure** entsteht auch durch Oxydation von p-Nitrotoluolsulfosäure mit Alkalihypochlorit: dabei bildet sich zunächst oo'-Dinitrodibenzyldisulfosäure, während bei weiterer Oxydation p-Nitrobenzaldehyd-o-sulfosäure gewonnen wird (C. 1898 II, 94; C. 1900 I, 1085). Das o,o'-**Diamidostilben**, F. (cis-) 123° und (trans-) 168°, giebt beim Erhitzen aequivalenter Mengen Chlorhydrat und Base unter Abspaltung von Anilin: *Indol* in guter Ausbeute (B. **28**, 1411; vgl. dagegen o_2-Diamidodibenzyl S. 584). Die Disulfosäure des p_2-**Diamidostilbens**, F. 227°, giebt durch Diazotiren und Combiniren mit Phenol eine Tetrazoverbindung, das *Brillantgelb*. Das Monaethylderivat des letzteren:

$CHC_6H_3(SO_3H)N:NC_6H_4OH$
$\ddot{C}HC_6H_3(SO_3H)N:NC_6H_4OC_2H_5$ bildet den substantiven Baumwoll-Farbstoff *Chrysophenin* (B. **27**, 3357). Weitere Farbstoffe s. B. **22**, R. 311 (vgl. auch Benzidinfarbstoffe S. 532). Ueber electrolytische Reduction von Nitrostilbenen zu cyclischen Azoxy- und Azostilbenen s. C. 1903 I, 1414.

o-**Oxystilben**, F. 147° (B. **42**, 825). p-**Oxystilben**, F. 189°, s. A. **349**, 107.

o,o' **Dioxystilben**, F. 92°, entsteht neben andern Producten aus Salicylaldehyd beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig (B. **24**, 3175).

p_2-**Dioxystilben**, F. 281°, aus as-Diphenoltrichloraethan $(HO[4]C_6H_4)_2CHCCl_3$, dem Condensationsproduct von Phenol mit Chloral, durch Behandlung mit Zinkstaub oder Eisenpulver erhalten, giebt durch Anlagerung von Brom bei niedriger Temperatur p_2-Dioxystilbendibromid, das den Character eines Pseudophenolalkoholbromids besitzt (S. 308) und durch Behandlung mit Natriumacetat unter Abspaltung von 2HBr **Stilbenchinon** $O:C_6H_4:CH.CH:C_6H_4:O$, hellrote Nadeln, liefert, das auch direct aus dem p_2-Dioxystilben durch Oxydation mit PbO_2 oder $FeCl_3$ erhalten werden kann, und in seinem chemischen Verhalten den einfachen Methylenchinonen gleicht (A. **335**, 157; B. **39**, 3490). Bei höherer Temperatur wirken Chlor und Brom auf das p_2-Dioxystilben gleichzeitig substituirend ein unter Bildung von Tetrachlor- und Tetrabrom-p_2-dioxystilbendichlorid- und -dibromid, die mit Alkali in **Tetrabrom-** und **Tetrachlorstilbenchinon** $O:(C_6Cl_2H_2):CH.CH:(C_6Cl_2H_2):O$ schwerlösliche, wie amorpher Phosphor aussehende Producte übergehen (A. **325**, 19).

3,4-**Methylendioxystilben** $CH_2O_2C_6H_3CH:CHC_6H_5$, F. 96°, aus Piperonal (S. 316) und Benzylmagnesiumchlorid (B. **37**, 1431).

Tolan, *Diphenylacetylen* $C_6H_5C\,CC_6H_5$, F. 60°, wird aus Stilbendibromid beim Kochen mit alkoholischem Kali, ferner neben Diphenylvinylaethylaether (S. 579) aus as-Diphenylchloraethylen $(C_6H_5)_2C:CHCl$ mit Natriumalkoholat erhalten.

Glatter verläuft nach der letzteren Methode die Bildung substituirter Tolane: **Dimethyltolan**, F. 136°, **Dimethoxytolan**, F. 145°, entstehen aus

Ditolyl- und Dianisylchloraethylen (A. **279**, 324). o,o'-**Dichlortolan**, F. 89°, aus o,o'-Dichlorstilbendichlorid. **Tetrachlor-p-dioxytolan**, F. 226°, s. A. **338**, 230.

Die Tolane addiren 2 und 4 Halogenatome und geben Tolandi- und -tetrachloride (S. 593); durch Einwirkung von Eisessig und Schwefelsäure nehmen sie die Elemente des Wassers auf unter Bildung von Desoxybenzoïnen (s. u.). Durch Einwirkung von Salpetrigsäuregas auf Tolan entsteht α- und β-**Diphenyldinitroaethylen** $C_6H_5C(NO_2):C(NO_2)C_6H_5$, F. 186 bis 187° und 105—107° (B. **34**, 619). p_2-**Diamidotolan**, F. 235°, und Umsetzungsproducte s. A. **325**, 67.

1. Alkohol- und Ketonabkömmlinge des Dibenzyls:

C_6H_5CHOH $C_6H_5CH_2$	C_6H_5CO $C_6H_5\dot{C}H_2$	C_6H_5CHOH $C_6H_5\dot{C}HOH$	C_6H_5CO $C_6H_5\dot{C}HOH$	C_6H_5CO $C_6H_5\dot{C}O$
Stilbenhydrat,	Desoxybenzoïn,	Hydrobenzoïn,	Benzoïn,	Benzil.

Stilbenhydrat, *Benzylphenylcarbinol* $C_6H_5.CH(OH).CH_2.C_6H_5$, F. 67°, entsteht durch Reduction von Desoxybenzoïn mit Natriumamalgam, sowie aus Benzylmagnesiumchlorid mit Benzaldehyd. Aehnlich wird **Benzylphenylmethylcarbinol** $C_6H_5.C(OH)(CH_3).CH_2C_6H_5$, F. 51°, $Kp._{15}$ 175°, aus Benzylmagnesiumchlorid mit Acetophenon oder aus Desoxybenzoïn mit CH_3MgJ gewonnen; das letztere Carbinol spaltet schwerer als ersteres Wasser ab (B. **37**, 456, 1450).

Desoxybenzoïn, *Benzylphenylketon* $C_6H_5CH_2COC_6H_5$, F. 60°, Kp. 314°. Es wird durch Destillation von α-toluylsaurem mit benzoësaurem Kalk, aus α-Toluylsäurechlorid mit Benzol und $AlCl_3$, durch Reduction von Benzoïn mit Zink und Salzsäure (B. **21**, 1296; **35**, 912), von Chlorobenzil und von Benzil (B. **26**, R. 585; A. **319**, 163) mit Zink und Salzsäure oder mit HJ-Säure, ferner durch Erhitzen von Monobromstilben (S. 592) mit Wasser auf 180—190° erhalten. Ein H-Atom der Methylengruppe des Desoxybenzoïns kann leicht durch Na und Alkyle vertreten werden, nicht aber das zweite (B. **21**, 1297; **23**, 2072). Methyl-, Isobutyl-, Cetyl-desoxybenzoïn, F. 58°, 78°, 76° (B. **25**, 2237). Desoxybenzoïnoxim, F. 98°; das mit N_2O_3 entstehende Isonitrosodesoxybenzoïn ist identisch mit α-Benzilmonoxim (S. 591). Durch Reduction mit HJ-Säure bildet Desoxybenzoïn Dibenzyl, s. auch Stilbenhydrat.

Durch Nitriren von Desoxybenzoïn entsteht o-**Nitrodesoxybenzoïn** $C_6H_4(NO_2)CH_2COC_6H_5$, das durch Reduction α-Phenylindol $C_6H_4\langle{}^{CH}_{NH}\rangle CC_6H_5$ liefert. **Desoxytoluïn** $CH_3C_6H_4CH_2COC_6H_4CH_3$, **Desoxyanisoïn** $CH_3OC_6H_4CH_2.COC_6H_4OCH_3$, entstehen aus den entsprechenden Tolanen (A. **279**, 335, 339) (s. o.). Durch Einwirkung von $CSCl_2$ oder CS_2 und Kalilauge auf Desoxybenzoïne entstehen die sog. Desaurine, welche feurig goldgelbe Krystalle bilden und sich in Schwefelsäure mit violettblauer Farbe lösen. Die Constitution dieser Verbindungen ist noch nicht genau erkannt, das einfachste Desaurin hat vielleicht die Zusammensetzung $C_6H_5COC(CS)C_6H_5$ (B. **25**, 1731, 2239, vgl. B. **37**, 1599). **Mono-** und **Polyoxydesoxybenzoïne** s. M. **26**, 927.

Hydrobenzoïn, *Toluylenglycol* $C_6H_5CH(OH)CH(OH)C_6H_5$ besitzt zwei asymmetrische C-Atome und tritt in zwei optisch inactiven Modificationen (A. **259**, 100) auf: Hydrobenzoïn, F. 134°, und Isohydrobenzoïn, F. 119°, von denen die letztere in zwei *optisch active Componenten* gespalten worden ist (s. u.). Beide Modificationen entstehen neben Benzylalkohol aus Benzaldehyd mittelst Zink und Salzsäure oder Natriumamalgam, oder

durch electrolytische Reduction des Benzaldehyds (B. **29**, R. 229), ferner aus Stilbendibromid oder -chlorid, wenn man diese mit essigsaurem oder benzoësaurem Silber in die Hydrobenzoïnester überführt und letztere mit alkoholischem NH_3 verseift. Mit essigsaurem Kali entsteht hauptsächlich Isohydrobenzoïn, mit oxalsaurem Silber Hydrobenzoïn. Neben wenig Isohydrobenzoïn entsteht Hydrobenzoïn durch Reduction von Benzoïn mit Na-amalgam (Darstellungsmethode) (A. **248**, 36). Hydrobenzoïn ist in Wasser schwer löslich, krystallisirt in rhombischen Tafeln, sublimirt unzersetzt, sein Diacetylester, F. 134°, entsteht auch aus Benzaldehyd und Acetylchlorid mit Zinkstaub (B. **16**, 636). Isohydrobenzoïn ist in Wasser leichter löslich und krystallisirt daraus in krystallwasserhaltigen, schnell verwitternden Prismen, sein Diacetylester ist dimorph, Blättchen: F. 118°, Prismen: F. 106°. Durch Krystallisation aus Aether ist es gelungen, das Isohydrobenzoïn in enantiomorphe, rechts- und linksdrehende Krystalle zu zerlegen (E. Erlenmeyer jun. B. **30**, 1531). Durch Einwirkung von Schwefelsäure oder P_2O_5 entstehen aus beiden Hydrobenzoïnen neben Diphenylacetaldehyd $(C_6H_5)_2CH.CHO$ (S. 579) dimoleculare Anhydride $\begin{matrix} C_6H_5CH{-}O{-}CHC_6H_5 \\ C_6H_5CH{-}O{-}CHC_6H_5 \end{matrix}$ (?), F. 132° und 102°. Mit CrO_3 oder MnO_4K geben beide Hydrobenzoïne: Benzaldehyd, mit Salpetersäure: Benzoïn (B. **24**, 1776). Durch PBr_5 entsteht aus beiden dasselbe **Stilbendibromid** $C_6H_5CHBr.CHBrC_6H_5$, F. 237°, welches auch aus Stilben und Dibenzyl mit Brom erhalten wird. Aus Stilben und Brom wird neben α-Stilbendibromid, F. 237°, das leichter lösliche β-Stilbendibromid, F. 110°, erhalten, das in überwiegender Menge aus Isostilben entsteht und beim Erhitzen in die hochschmelzende Modification übergeht; letztere wird durch alkoholisches Kali in flüssiges Monobromstilben übergeführt, während die β-Modification ein festes Monobromstilben (S. 592) ergiebt (B. **28**, 2693). Mit PCl_5 bilden beide Hydrobenzoïne α- und **β-Stilbendichlorid**, F. 192° und 93°; die α-Verbindung entsteht auch aus Stilben mit Chlor in Chloroformlösung. Durch Erhitzen auf 200° geht die β- in die α-Verbindung über.

Diphenyloxaethylamin $C_6H_5CH(OH)CH(NH_2)C_6H_5$, F. 163°, und **Isodiphenyloxaethylamin**, F. 129°, werden neben einander durch Reduction von Benzoïnoxim und ferner aus Benzaldehyd und Benzylamin, sowie durch Condensation von Benzaldehyd und Glycocoll neben Phenyl-α-amidomilchsäure (S. 371) erhalten. Letztere Reaction erklärt sich durch Condensation von Benzaldehyd mit Benzylidenglycocoll in 2 Richtungen nach folgendem Schema:

$$\text{I: } \begin{matrix} C_6H_5CH{:}NCHCOOH \\ HO.CHC_6H_5 \end{matrix} \leftarrow C_6H_5CH{:}NCH_2COOH \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5CHN{:}CHCOOH \\ C_6H_5CHOH \end{matrix} \text{ II;}$$

I wird in Benzaldehyd und Phenylamidomilchsäure, II in Glyoxylsäure und Diphenyloxaethylamin gespalten. Die beiden isomeren Diphenyloxaethylamine können durch ihre Benzylidenverbindungen getrennt werden. Durch salpetrige Säure werden beide in Isohydrobenzoïn übergeführt. Isodiphenyloxaethylamin ist in optisch active Componenten, $[\alpha]_D = \pm 109{,}6°$, zerlegt worden (A. **307**, 79; B. **32**, 2377; **36**, 976). Die aus den beiden Diphenyloxaethylaminen durch erschöpfende Methylirung erhältlichen quartären Ammoniumbasen $C_6H_5CH(OH).CH(C_6H_5)N(CH_3)_3OH$ zerfallen beim Erhitzen mit Wasser in Trimethylamin, Wasser und **Diphenylaethylenoxyd** $C_6H_5\overline{CH.O.CH}C_6H_5$, F. 69°, bez. **Isodiphenylaethylenoxyd**, F. 42° (B. **43**, 884).

Diphenylaethylendiamin, *Stilbendiamin* $C_6H_5CH(NH_2)CH(NH_2)C_6H_5$, F. 91°, bildet sich durch Reduction von Benzildioxim mit Na und Alkohol;

es wird durch Krystallisation seines Bitartrats in zwei optisch active Componenten zerlegt (B. **28**, 3167). Durch Reduction der Diphenyldinitroaethane (S. 585) und -aethylene (S. 587) mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht **Tetraphenyldiaethylendiamin**, *Tetraphenylpiperazin* $NH[CH(C_6H_5).CH(C_6H_5)]_2NH$ (B. **34**, 627).

Das Diesoanhydrid eines o,o'-**Dioxyhydrobenzoïns** $O.C_6H_4CH.CHC_6H_4O$ wird durch Reduction von Salicylaldehyd mit Zinkstaub und Eisessig in zwei Modificationen, F. 68° und 114°, gewonnen (B. **24**, 3175).

Benzoïn, *Benzoylphenylcarbinol* $C_6H_5CH(OH)COC_6H_5$, F. 134°, entsteht durch Oxydation der Hydrobenzoïne mit Salpetersäure sowie durch Condensation zweier Mol. Benzaldehyd mittelst Cyankali in wässrig-alkoholischer Lösung.

Diese Reaction (Theoretisches s. B. **25**, 293; **26**, 60) lässt sich auch auf andere aromatische Aldehyde übertragen (C. 1908 **II**, 1689); die so entstehenden Ketonalkohole, wie **Anisoïn** $CH_3OC_6H_4CH(OH)COC_6H_4.OCH_3$, **Cuminoïn** u. s. w. aus Anisaldehyd, Cuminol (vgl. a unter Furfurol, Phenylglyoxal), reduciren Fehling'sche Lösung, wobei sie zu den entsprechenden Benzilen (S. 592) oxydirt werden.

d- und l-Benzoïn sind durch Umsetzung von d- und l-Mandelsäureamid mit Phenylmagnesiumbromid erhalten worden (C. 1909 II, 2005).

Durch Chromsäure wird das Benzoïn zu Benzaldehyd und Benzoësäure, durch NO_3H zu Benzil oxydirt, durch Na-amalgam wird es zu Hydrobenzoïn, durch Zink und Salzsäure zu Desoxybenzoïn reducirt. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge wird Benzoïn bei Luftabschluss nicht verändert, beim Durchleiten von Luft jedoch grössten Teiles in Benzilsäure umgewandelt (S. 581); durch Erhitzen mit conc. Alkali wird es z. T. in Benzylalkohol und Benzoësäure gespalten, bei längerer Einwirkung entsteht daneben Hydrobenzoïn, Stilbenhydrat u. a. m. (B. **35**, 1982).

Benzoïnhydrazon, F. 75° (J. pr. Ch. [2] **52**, 124); Semicarbazon, F. 206° (A. **339**, 257); Phenylhydrazone, F. 158° und 106° (B. **28**, R. 788); α-Oxim, F. 152°. β-Oxim, F. 99°; durch Oxydation mit Chromsäure geht das Acetyl-β-benzoïnoxim in das Acetyl-γ-benziloxim (S. 590) über, wodurch ihre Configuration bestimmt ist (B. **38**, 69). Durch Alkohole mit HCl oder Ag_2O und Alkylhaloïde wird das Benzoïn alkylirt: **Methylbenzoïn** $C_6H_5CH(OCH_3)COC_6H_5$, F. 50°, **Aethylbenzoïn**, F. 62°, **Isopropylbenzoïn**, F. 72—75° (B. **26**, 2412; C. 1900 I, 454).

Der Chlorwasserstoffester des Benzoïns: **Desylchlorid** $C_6H_5CHClCOC_6H_5$, F. 68°, entsteht durch Erwärmen von Benzoïn mit Thionylchlorid (B. **42**, 2348); **Desylbromid** $C_6H_5CHBrCOC_6H_5$, F. 55°, aus Desoxybenzoïn (s. u.) mit Brom, giebt mit Anilin **Desylanilid,** *Benzoïnanilid* $C_6H_5CH(NHC_6H_5)COC_6H_5$, F. 99°, das auch durch Erhitzen von Anilin mit Benzoïn entsteht; beim Erhitzen mit HCl-Anilin auf 160° entsteht dagegen: **Benzoïnanilanilid** $C_6H_5CH(NHC_6H_5)C(NC_6H_5)C_6H_5$, F. 125°, mit Anilin und Chlorzink bei höherer Temperatur: *Diphenylindol* $\begin{matrix} NH{-}C_6H_4 \\ C_6H_5C{=}C.C_6H_5 \end{matrix}$ (B. **26**, 1336, 2640).
Benzoïn-p-toluid $C_6H_5CH(NHC_6H_4.CH_3)COC_6H_5$, F. 145°, entsteht auch durch Condensation von Benzaldehyd mit Benzilidentoluidin durch Cyankali (B. **29**, 1736; vgl. dagegen S. 252, 366 und B. **31**, 2699). Mit o-Diaminen condensirt sich das Benzoïn zu *Dihydrochinoxalin-*, mit Harnstoffen und Thioharnstoffen (A. **248**, 8) zu *Glyoxalin-*, mit Säurenitrilen zu *Oxazol*derivaten (s. d.). Ueber

Condensationsproducte des Benzoïns mit Aceton s. B. **26**, 65, mit Pinakolin s. C. 1910 II, 469, mit Acetophenon S. 601.

Benzil, Dibenzoyl, *Diphenylglyoxal* $C_6H_5COCOC_6H_5$, F. 90°, Kp. 347°, schöne gelbe Prismen, ist das am leichtesten zugängliche α-Diketon; es entsteht aus Stilbenbromid beim Kochen mit Wasser und Silberoxyd und wird aus Benzoïn durch Erwärmen mit conc. Salpetersäure gewonnen; vgl. auch Isobenzil S. 592.

Mit Hydrazinhydrat liefert Benzil: **Hydrazibenzil** $C_6H_5C(N_2H_2).COC_6H_5$ und **Bishydrazibenzil** $C_6H_5C(N_2H_2).C(N_2H_2)C_6H_5$, welche durch Oxydation **Azibenzil** $C_6H_5C(N_2).COC_6H_5$ und **Bisazibenzil** $C_6H_5C(N_2).C(N_2)C_6H_5$ geben (B. **29**, 775). Beim Erhitzen in indifferenten Lösungsmitteln zerfällt das Azibenzil in Stickstoff und *Diphenylketen* (S. 580) (B. **42**, 2346). **Benzilmonosemicarbazon,** F. 175°, liefert beim Erhitzen mit Alkohol unter Wasserabspaltung *Diphenyloxytriazin*; **Benzildisemicarbazon,** F. 244° (A. **339**, 243). Das **Benzilosazon** $(C_6H_5)_2C_2(NNHC_6H_5)_2$, F. 225°, giebt durch Erhitzen Triphenylosotriazol (A. **232**, 230; B. **26**, R. 198); eine isomere Modification des Benzilosazons, F. 208°, wird durch Einwirkung von Jod und Natriumaethylat oder von Luft in alkalisch-alkoholischer Lösung auf Benzalphenylhydrazon erhalten; auf analoge Weise sind auch Abkömmlinge dieses Osazons dargestellt worden, es geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in die höher schmelzende Form über (B. **29**, R. 863; **35**, 3519; A. **305**, 170; **324**, 310; C. 1909 I, 739).

Durch Einwirkung von 1 Mol. Hydroxylamin auf Benzil entstehen zwei isomere Monoxime, α-F. 134°, γ-F. 113°. Mit HCl und Eisessig, durch Erhitzen auf den Schmelzpunkt, oder Erhitzen mit Alkohol auf 100° geht das α- in γ-Monoxim über; ersteres bildet mit Hydroxylamin α-, letzteres γ-Benzildioxim (B. **22**, 540, 709); über das Verhalten gegen Phenylhydrazin vgl. B. **26**, 792, R. 52. Beim Erhitzen zerfallen beide Monoxime in Benzonitril und Benzoësäure; durch Zinnchlorür und Salzsäure wird Benzoïnoxim zu **Desylamin** $C_6H_5CH(NH_2)COC_6H_5$, F. 109°, reducirt (B. **35**, 2740). Bemerkenswert ist das Verhalten der Benzilmonoxime bei der sog. Beckmann'schen Oximumlagerung mittelst PCl_5: α-Monoxim (1) liefert dabei Benzoylbenzimidchlorid (2), das leicht in Benzonitril und Benzoylchlorid zerfällt; γ-Monoxim (3) dagegen Benzoylameisensäureanilidchlorid (4) (A. **296**, 279; B. **37**, 4295):

$$(1)\ \underset{\text{NOH}}{C_6H_5\ddot{C}COC_6H_5} \rightarrow (2)\ \underset{\text{NCOC}_6\text{H}_5}{C_6H_5\ddot{C}Cl};\quad (3)\ \underset{\text{HON}}{C_6H_5\ddot{C}COC_6H_5} \rightarrow (4)\ \underset{C_6H_5\text{N}}{ClC\ddot{C}OC_6H_5}$$

Es hat also im ersten Fall der Hydroxylrest mit dem Phenylrest, im zweiten mit dem Benzoylrest den Platz gewechselt, woraus man die oben angenommene Configuration der Monoxime gefolgert hat.

Durch Einwirkung von 2 Mol. Hydroxylamin auf Benzil entstehen zwei Benzildioxime, α-F. 237°, β-F. 207°; ein drittes γ-Dioxim, F. 163°, entsteht aus γ-Benzilmonoxim. Am beständigsten ist das β-Dioxim, in welches die beiden anderen leicht übergehen. Unter bestimmten Bedingungen (A. **274**, 33) lagert sich das γ- in α-Dioxim um.

Mit Säureanhydriden entstehen drei verschiedene Ester: Benzildioximdiacetate, α-F. 148°, β-F. 124°, γ-F. 114°; während α- und β-Diacetat mit Natronlauge zu den Oximen verseift werden, giebt γ-Acetat damit das Anhydrid $\begin{matrix}C_6H_5C{=}N\\C_6H_5C{=}N\end{matrix}\!\!>\!O$, *Diphenylfurazan* (s. d.), das auch aus allen drei Dioximen durch H_2O-Abspaltung entsteht; durch Oxydation mit alka-

lischem Ferridcyankalium oder Natriumhypochlorit geben alle drei Dioxime Diphenylfuroxan $\begin{matrix} C_6H_5.C - - C\diagdown C_6H_5 \\ \ddot{N}.O.\dot{N}\diagdown O \end{matrix}$, F. 114⁰ (früher als Diphenylglyoximperoxyd bezeichnet), das beim raschen Erhitzen in Phenylisocyanat übergeht, wahrscheinlich unter primärer Dissociation in 2 Mol. Benzonitriloxyd (S. 287) (B. **42**, 806).

Ein geschlossenes Bild giebt auch hier das Verhalten der drei Dioxime bei der Beckmann'schen Umlagerung, welche durch die Annahme, dass die Oximhydroxyle stets mit den nächstliegenden Atomgruppen die Plätze wechseln, zu einem Formelausdruck der vorliegenden Isomerie führt (A. **274**, 1):

I. α-Benzildioxim liefert mit PCl_5 unter Platzwechsel erst des einen und dann auch des anderen Hydroxyls Chloride, welche in die Anhydride: *Dibenzenylazoxim* (s. d.) und *Diphenyloxybiazol* (s. d.) übergeführt werden können, deren Hydrate der Uebersichtlichkeit wegen im folgenden Schema angedeutet sind:

$$\begin{matrix} C_6H_5C - - - CC_6H_5 \\ \ddot{N}OH \quad HO\ddot{N} \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5CO|H \quad HO|N \\ \ddot{N} \qquad \ddot{C}C_6H_5 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} N \text{———} N \\ C_6H_5\ddot{C}O|H \; HO|\ddot{C}C_6H_5 \end{matrix}$$

α-Benzildioxim — Dibenzenylazoxim — Diphenyloxybiazol.

II. γ-Benzildioxim liefert in erster Phase ebenfalls Dibenzenylazoxim, durch zweimaligen Platzwechsel aber *Phenylbenzoylharnstoff*:

$$\begin{matrix} C_6H_5C - - CC_6H_5 \\ HO\ddot{N} \quad HO\ddot{N} \end{matrix} \dashrightarrow \begin{matrix} HO.C \text{—} \quad N \\ C_6H_5\ddot{N} \quad HO\ddot{C}C_6H_5 \end{matrix}$$

γ-Benzildioxim — Phenylbenzoylharnstoff (Pseudoform).

III. β-Dioxim liefert durch zweimaligen Platzwechsel *Oxanilid*:

$$\begin{matrix} C_6H_5C\text{—}CC_6H_5 \\ HO\ddot{N} \quad \ddot{N}OH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} HOC\text{—}COH \\ C_6H_5\ddot{N} \quad \ddot{N}C_6H_5 \end{matrix}$$

β-Benzildioxim — Oxanilid (Pseudoform).

Nicht in Uebereinstimmung mit dieser Configuration der Dioxime ist der leichte Uebergang des γ-Diacetats in das Furazan, den man eher von dem α-Diacetat erwarten sollte.

Bemerkenswert ist die Analogie der Benzildioxime mit den Osazonen des Dioxobernsteinsäureesters (s. S. 153 u. Bd. I.). Auch die letzteren treten in drei Isomeren auf, von denen eines stabil, die beiden anderen labil sind, so dass die Annahme der gleichen Isomerieursache für beide Fälle nahe liegt (B. **28**, 64).

Beim Erhitzen mit Anilin auf 200⁰ liefert Benzil: Benzilmonanil $C_6H_5CO.C(NC_6H_5)C_6H_5$, F. 106⁰, bei Zugabe von P_2O_5, Benzildianil $C_6H_5C(NC_6H_5)C(NC_6H_5)C_6H_5$, F. 142⁰ (B. **25**, 2600; **26**, R. 700). Als o-Diketon ist Benzil besonders zur Bildung heterocyclischer Ringe befähigt. Mit Aethylendiamin condensirt es sich zu einem *Dihydropyrazin*derivat, mit Orthodiaminen zu *Chinoxalinen*, mit o-Amidodiphenylamin zu einer sog. *Stilbazoniumbase* (s. d.), mit Harnstoffen und Thioharnstoffen zu sog. *Ureïnen* und *Diureïnen*, mit Semicarbazid zu *Oxydiphenyltriazin* u. a. m. Durch Reduction mit HJ-Säure wird es in Desoxybenzoïn übergeführt, durch Chromsäure zu Benzoësäure oxydirt. Beim Stehen mit Cyankali und Alkohol erleidet es Spaltung in Benzoësäure und Benzaldehyd.

Ueber Condensation von Benzil mit Aceton, Malonsäureester, Acetessigester, Lävulinsäure u. a. m. (vgl. S. 17 und B. **28**, R. 465; **29**, R. 645, 865; C. 1897 I, 596; 1903 I, 877; 1905, II, 243).

Wichtig ist die Umlagerung des Benzils in Benzilsäure (S. 581) beim Schmelzen mit KOH oder Kochen mit alkoholischem Kali:

$$C_6H_5COCOC_6H_5 \xrightarrow{H_2O} (C_6H_5)_2C(OH)COOH.$$

Mit Phosphorpentachlorid bildet das Benzil **Chlorobenzil** $C_6H_5COCCl_2C_6H_5$, F. 61°, und weiterhin **Tolantetrachlorid** $C_6H_5CCl_2CCl_2C_6H_5$, F. 163°; letzteres wird auch synthetisch durch Erhitzen von Benzotrichlorid mit Kupfer gewonnen; beim Erhitzen mit Eisessig oder Schwefelsäure liefert es Benzil.

Wie Benzil aus Benzoïn, entstehen: **Anisil** $(CH_3O.C_6H_4CO)_2$, F. 133°; **Cuminil** $(C_3H_7.C_6H_4CO)_2$, F. 84°, aus Anisoïn und Cuminoïn (S. 589) mit Salpetersäure; Anisil und ein **Hexamethoxybenzil** $[(CH_3O)_3C_6H_2CO]_2$, F. 189°, sind auch durch alkalische Reductionsmittel aus Anisamid und Trimethylgallamid erhalten worden (B. **24**, R. 523). Beim Schmelzen mit Kali bilden diese Benzile: *Anisilsäure, Cuminilsäure, Hexamethoxybenzilsäure* (S. 582).

Die Osazone verschiedener substituirter Benzile, wie *Salicil, Cuminil, Anisil, Piperil* sind ähnlich wie das Benzilosazon (S. 590) selber durch Einwirkung von Luftsauerstoff auf die alkalisch-alkoholischen Lösungen der Phenylhydrazone der entsprechenden Aldehyde: Salicylaldehyd, Piperonal u. s. w. erhalten worden (A. **308**, 1).

p_2-**Tetramethyldiamidobenzil** $(CH_3)_2NC_6H_4.CO.COC_6H_4N(CH_3)_2$, F. 198°, entsteht durch Erwärmen von Oxalylchlorid mit überschüssigem Dimethylanilin (B. **42**, 3487).

2. **Alkoholabkömmlinge des Stilbens** sind in freiem Zustande nicht bekannt, beim Verseifen ihrer Ester erhält man vielmehr isomere Ketone (vgl. Phenylvinylalkohole, S. 397):

Bromstilben $C_6H_5CBr{:}CHC_6H_5 \xrightarrow{H_2O} C_6H_5CO.CH_2C_6H_5$ Desoxybenzoïn

Isobenzil $C_6H_5C(OCOC_6H_5){:}C(OCOC_6H_5)C_6H_5 \rightarrow C_6H_5CO.CH(OH)C_6H_5$ Benzoïn.

Indessen reagirt das Benzoïn in vielen Fällen so, als ob es ein ungesättigtes Glycol der Formel $C_6H_5C(OH){:}C(OH)C_6H_5$ wäre; z. B. liefert es mit Mercaptanen Aether des entsprechenden Dithioglycols: **Dithioaethylstilben** $C_6H_5C(SC_2H_5){:}C(SC_2H_5)C_6H_5$, F. 105° (B. **35**, 506).

Monochlorstilben $C_6H_5CH{:}CClC_6H_5$, Oel, Kp. 320—324°, entsteht aus Desoxybenzoïn mit PCl_5, sowie aus Stilbendichlorid mit alkohol. Kali; es wird durch Kochen mit Eisessig in eine isomere Modification, F. 54°, übergeführt, mit Chlor und Brom liefert es **Chlorstilbendichlorid** $C_6H_5CCl_2.CH ClC_6H_5$, F. 103°, und **Chlorstilbendibromid**, F. 127° (C. 1897 I, 858); ähnlich verhält sich das aus Methyldesoxybenzoïn gewonnene: **Methylchlorstilben** $C_6H_5C(CH_3){:}CClC_6H_5$, Oel und F. 118° (B. **25**, 2237; **29**, R. 34). **Monobromstilben**, F. 31°, entsteht aus dem β-Stilbendibromid (S. 588) mit alkohol. Kali, während das α-Stilbendibromid ein Isobromstilben, F. 19°, giebt; durch Erhitzen geht letzteres in das erstere über. Durch Reduction mit Zink und Alkohol liefert dieses Isobromstilben das flüssige Isostilben (S. 585).

Diacetyldioxystilben, *Stilbenglycoldiacetat* $C_6H_5C(OCOCH_3){:}C(OCOCH_3)C_6H_5$, α-Modification, F. 153°, β-Mod., F. 110°, entsteht bei der Reduction von Benzil in Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure mit Zinkstaub (A. **306**, 142).

Isobenzil, *Stilbenglycoldibenzoat* $C_6H_5C(OCOC_6H_5){:}C(OCOC_6H_5)C_6H_5$, F. 156°, wird durch Einwirkung von Natrium auf die aetherische Lösung von Benzoylchlorid gewonnen, ist polymer mit Benzil; durch Verseifen mit Alkali wird es in Benzoësäure und Benzoïn gespalten (B. **24**, 1264).

Dichlorstilben, *Tolandichlorid* $C_6H_5CCl:CClC_6H_5$, zwei Modificationen: α-F. 143°, β-F. 63°, beide entstehen durch Addition von Chlor an Tolan, oder durch Reduction von Tolantetrachlorid mit Eisen und Essigsäure, sowie aus Chlorstilbendichlorid (s. o.) mit Kali; ebenso entsteht **Chlorbromstilben** $C_6H_5CCl:CBrC_6H_5$, F. 174°, aus Chlorstilbendibromid. **Dibromstilben**, α-F. 208°, β-F. 64°, aus Tolan mit Brom. Ueber p_2-Dioxyderivate des Dichlorstilbens und Ueberführung derselben in *Methylenchinone* der Dibenzylreihe vgl. S. 309 und J. pr. Ch. [2] **59**, 228; A. **325**, 67.

3. **Carbonsäuren der Dibenzylgruppe** zerfallen a) in solche, welche die Carboxylgruppe in den Benzolresten, und b) solche, welche sie in der Seitenkette enthalten: diphenylirte Fettsäuren. Zu der ersten Gruppe gehören hauptsächlich eine Reihe von o-Carbonsäuren, welche durch Phtalsäureanhydridcondensationen entstehen.

a) **Dibenzyl-o,o'- und -p,p'-dicarbonsäure** $CO_2HC_6H_4CH_2.CH_2C_6H_4CO_2H$, F. 231° und über 320°, entstehen durch Oxydation von o- und p-Toluylsäure mit Kaliumpersulfat (B. **37**, 3215).

o-**Desoxybenzoïncarbonsäure** $C_6H_5.CH_2.COC_6H_4COOH(+H_2O)$, F. 75°, entsteht durch Kochen mit Alkalien aus dem entsprechenden Lacton, **Benzylidenphtalid**, *Benzalphtalid* $C_6H_5CH:\overline{CC_6H_4COO}$, F. 99°, das durch Condensation von Phtalsäureanhydrid mit Phenylessigsäure unter CO_2-Abspaltung gewonnen wird. Das Benzalphtalid kann durch Vermittlung des Nitrobenzalphtalides umgelagert werden in **Isobenzalphtalid** $C_6H_5\overline{C:CHC_6H_4COO}$, F. 91°, das Anhydrid der β,o-**Desoxybenzoïncarbonsäure** $C_6H_5CO.CH_2C_6H_4COOH$, F. 163°. Letztere wird auch aus Homophtalsäureanhydrid (S. 351), Benzol und $AlCl_3$ (B. **31**, 377), sowie durch Spaltung von β-Phenylhydrindon (S. 619) mit Natronlauge erhalten. Eine andere Umlagerung erleidet das Benzalphtalid unter dem Einfluss von Natriumalkoholat, wobei das Natriumsalz des β-Phenyldiketohydrindens (S. 621) gebildet wird:

$$\underset{\text{Isobenzalphtalid}}{C_6H_5\overline{C:CHC_6H_4COO}} \longleftarrow \underset{\text{Benzalphtalid}}{C_6H_5CH:\overline{CC_6H_4COO}} \longrightarrow \underset{\text{Phenyldiketohydrinden.}}{C_6H_5\overline{CH.COC_6H_4CO}}$$

Durch Einwirkung von Hydrazin auf Benzalphtalid erhält man **Benzylphtalazon** $\begin{matrix} N\text{—}\text{—}NH \\ C_6H_5CH_2\dot{C}C_6H_4\dot{C}O \end{matrix}$, das durch Reduction mit Eisessig und Zink in **Benzylphtalimidin** $C_6H_5CH_2.\overline{CHC_6H_4CO.NH}$, F. 137°, übergeht. Letzteres wird auch durch Reduction von Benzalphtalimidin gewonnen (B. **29**, 1434, 2743). Homologe des Benzalphtalids s. B. **32**, 1104 u. a. O.

Beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Homophtalsäure und Natriumacetat wird o,o'-**Desoxybenzoïndicarbonsäure** $COOH.C_6H_4CH_2COC_6H_4COOH$, F. 239°, erhalten (B. **24**, 2820).

Durch Reduction der Desoxybenzoïnmono- und -dicarbonsäure entstehen Dibenzylmono- und -dicarbonsäure. Durch Oxydation von o-Desoxybenzoïncarbonsäure wird o-**Benzilcarbonsäure** $C_6H_5COCOC_6H_4COOH$ in zwei Modificationen, einer gelben, F. 141°, und einer weissen, F. 125—130°, gewonnen (B. **23**, 1344, 2079; **29**, 2745; C. 1898 II, 481).

o,o'-**Benzildicarbonsäure**, *Diphtalylsäure* $(COOHC_6H_4CO)_2$ oder $\overline{OCOC_6H_4C}(OH).\overline{C(OH)C_6H_4COO}$, F. 273°, giebt mit Acetylchlorid ein Diacetylderivat; die sauren Ester der Säure sind wie diese selber farblos, während die neutralen Ester gelb gefärbt sind. Die Diphtalsäure entsteht bei der Oxydation von Chrysochinon oder Chrysoketon (s. d.) (A. **311**, 264); ferner aus

Phtalsäureanhydrid mit Zinkstaub und Essigsäure und darauffolgende Oxydation oder durch Oxydation von:

Diphtalyl $OOCC_6H_4C:CC_6H_4COO$, F. 334°, das durch Erhitzen von Phtalonsäure (S. 387), durch Condensation von Phtalid (S. 337) und Phtalsäureanhydrid mittelst Natriumacetat, ferner von 2 Mol. Phtalaldehydsäureester mittelst Cyankali gewonnen wird (vgl. Bildung des Benzoïns S. 589). Aehnlich bildet sich durch Condensation von Opiansäureester (S. 342): **Tetramethoxydiphtalyl** $OOCC_6H_2(OCH_3)_2C:CC_6H_2(OCH_3)_2COO$ (B. **24**, R. 820; vgl. B. **26**, 540).

Dithiodiphtalyl $SCO.C_6H_4C:CC_6H_4COS$, grüngelbe Nadeln, F. 333°, s. B. **31**, 2646.

Durch Condensation zweier Molecüle Phtalaldehydsäure mit methylalkoholischem Ammoniak entsteht: **Dihydrodiphtalyldiimid** $NH.COC_6H_4CH.CHC_6H_4CO.NH$, F. 284° u. Z., eine Verbindung, die mit dem Indigoweiss isomer ist (vgl. B. **29**, 2745).

Hydrodiphtalyllactonsäure $HOOCC_6H_4CH_2.CHC_6H_4COO$, F. 198°, entsteht beim Erhitzen von Homophtalsäure auf 230° (B. **31**, 376).

b) **Dibenzylcarbonsäure**, *α-Phenylhydrozimmtsäure*, *α,β-Diphenylpropionsäure*, *Benzylphenylessigsäure* $C_6H_5CH_2CH(C_6H_5)COOH$, entsteht durch Reduction von Phenylzimmtsäure; sie tritt in drei physikalisch Isomeren auf: F. 95°, 89°, 82° (Kp. 335°) (B. **25**, 2017); ihr Nitril entsteht durch Benzylirung von Benzylcyanid. **α-Phenyl-o-amidohydrozimmtsäure**, F. 148°, durch Reduction von α-Phenyl-o-nitrozimmtsäure (s. u.) gewonnen (B. **28**, R. 391), geht leicht in ihr Lactam, das β-Phenylhydrocarbostyril $C_6H_4\langle{}^{CH_2-CHC_6H_5}_{NH-CO}$, F. 174°, über. **α,β-Diphenylvaleriansäure** $C_2H_5CH(C_6H_5)CH(C_6H_5)COOH$, F. 178°; ihr Nitril, F. 115°, entsteht durch Anlagerung von C_2H_5MgJ an α-Phenylzimmtsäurenitril (C. 1906 II, 46).

Stilbencarbonsäure, *α-Phenylzimmtsäure* $C_6H_5CH:C(C_6H_5)CO_2H$, F. 172°, wird durch Condensation von Benzaldehyd mit Phenylessigsäure erhalten, neben der Allophenylzimmtsäure, F. 137° (C. 1897 II, 663); erhitzt man die Componenten ohne Condensationsmittel auf höhere Temperatur, so wird unter CO_2-Abspaltung Stilben gebildet (J. pr. Ch. [2] **61**, 171). **α-Phenylzimmtsäurenitril**, *Benzalbenzylcyanid*, F. 86°, aus Benzylcyanid, Benzaldehyd und Natriumaethylat. Die Phenylzimmtsäure giebt durch Reduction α-Phenylhydrozimmtsäure, addirt aber nicht Brom; durch Einwirkung von Brom auf das Na-Salz entsteht Bromstilben (B. **26**, 659). Die **α-Phenyl-o-amidozimmtsäure**, F. 186°, das Reductionsproduct der durch Condensation von o-Nitrobenzaldehyd mit Phenylessigsäure erhaltenen **α-Phenyl-o-nitrozimmtsäure**, giebt durch Schütteln ihrer Diazoverbindung mit Cu-Pulver: β-Phenanthrencarbonsäure (s. d.) (B. **29**, 496). Das Nitril der Phenyl-o-amidozimmtsäure lagert sich sehr leicht in *α-Amido-β-phenylchinolin* (s. d.) um, so dass man bei den Synthesen letzteres statt des Nitrils erhält (B. **32**, 3399). — Das Lacton der Phenyl-o-oxyzimmtsäure: **α-Phenylcumarin** $C_6H_4\{{}^{[1]CH:CC_6H_5}_{[2]O-CO}$, F. 140°, entsteht aus Salicylaldehyd und Phenylessigsäure (J. pr. Ch. [2] **61**, 178); o-, m- und **p-Oxybenzalbenzylcyanid** $HOC_6H_4CH:C(CN)C_6H_5$, F. 104°, 107° und 192° (B. **37**, 3163).

α-Stilbenmethylketon, *3,4-Diphenylbutenon-2* $C_6H_5CH:C(C_6H_5)COCH_3$, F. 51°, aus Benzaldehyd und Phenylaceton mit HCl-Gas, addirt kein Brom,

giebt aber durch Reduction mit Na-amalgam 3,4-**Diphenylbutanon** $C_6H_5CH_2.CH(C_6H_5)COCH_3$, Kp. 310° (M. **22**, 659).

Stilbenpropionsäure, γ,δ-*Diphenylallylessigsäure* $C_6H_5CH:C(C_6H_5).CH_2.CH_2COOH$, F. 106°, aus α-phenylglutarsaurem Natron mit Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid (B. **34**, 4177).

Desylessigsäure, β,β-*Phenylbenzoylpropionsäure* $C_6H_5COCH(C_6H_5)CH_2COOH$, F. 161°, wird aus Desoxybenzoïnnatrium und Bromessigester in Form ihres Esters erhalten (A. **319**, 164); sie entsteht ferner aus Phenylbernstein-β-methylestersäurechlorid mit Benzol und $AlCl_3$ (S. 382). Durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure in der Kälte giebt die Säure *labiles* **Diphenyl-Δ²-crotolacton** $C_6H_5C:C(C_6H_5)CH_2COO$, F. 100°, welches beim Kochen mit Essigsäureanhydrid oder durch Alkalien in das *stabile* **Diphenyl-Δ¹-crotolacton** $C_6H_5CH.C(C_6H_5):CHCOO$, F. 152°, übergeht. Beide Lactone geben mit Alkali wieder Desylessigsäure; durch Einwirkung von Permanganat oder Brom erhält man aus dem stabilen Diphenylcrotolacton **Desylenessigsäure** $C_6H_5CO.C(C_6H_5):CHCOOH$, F. 139°, welche auch aus Desylenmalonsäureester, dem Condensationsproducte von Benzil mit Malonester dargestellt worden ist (A. **319**, 155). Die Desylessigsäure bezw. das stabile Diphenylcrotonlacton entstehen auch aus dem **Diphenyl-α-ketobutyrolacton** (1), dem Condensationsproducte von Phenylbrenztraubensäure (S. 377) und Benzaldehyd, welches bei der Reduction zunächst ein Oxylacton (2) und aus letzterem durch Wasserabspaltung Diphenylcrotolacton (3) liefert (B. **31**, 2218; **36**, 2344; A. **333**, 160):

$$\overset{(1)}{\begin{matrix}C_6H_5CH.CH(C_6H_5)\\ \dot{O}\text{---}\text{---}CO\end{matrix}\!\!>\!CO} \rightarrow \overset{(2)}{\begin{matrix}C_6H_5CH.CH(C_6H_5)\\ \dot{O}\text{------}CO\end{matrix}\!\!>\!CHOH} \rightarrow \overset{(3)}{\begin{matrix}C_6H_5CH.C(C_6H_5)\\ \dot{O}\text{------}CO\end{matrix}\!\!>\!CH.}$$

Dibenzyldicarbonsäure, sym-**Diphenylbernsteinsäure** $\begin{matrix}C_6H_5CHCOOH\\ C_6H_5CHCOOH\end{matrix}$ tritt gleich den sym-Dialkylbernsteinsäuren (Bd. I) in zwei isomeren Modificationen auf: α-Säure (+$2H_2O$), F. 185° (wasserfrei 220°), wird durch Condensation von 2 Mol. Phenylbromessigester mit CNK, sowie aus der Stilbendicarbonsäure mit Na-amalgam neben der β-Säure, F. 229°, gewonnen; beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° geht die α-Säure in die β-Säure über. Mit Acetylchlorid giebt die α-Säure leicht, die β-Säure schwierig ein Anhydrid: α-F. 116°, β-F. 112° (B. **23**, 117, R. 574; A. **259**, 61). Die Nitrile $C_6H_5CH(CN)CH(CN)C_6H_5$, α-F. 160°, β-F. 240°, entstehen durch Condensation von Phenylacetonitril mit Mandelsäurenitril durch Cyankali (B. **25**, 289; **26**, 60), sowie durch Anlagerung von CNH an α-Phenylzimmtsäurenitril (B. **37**, 4067); beim Verseifen geben beide Nitrile β-Säure.

α,β-Diphenylglutarsäure $C_6H_5CH(CO_2H)CH(C_6H_5)CH_2CO_2H$, F. 231°; ihr Ester wird durch Anlagerung von Phenylessigester an Zimmtsäureester mittelst Natriumaethylat gewonnen (B. **42**, 4497; C. 1908 I, 1776).

β,γ-Diphenyladipinsäure $CO_2HCH_2CH(C_6H_5)CH(C_6H_5)CH_2CO_2H$, zwei Modificationen, F. 270° und 170°; ihr Dimethylester, F. 175° und 73°, entsteht durch Reduction von Zimmtsäureester mit Aluminiumamalgam neben Hydrozimmtsäureester. Bemerkenswert ist die grosse Aehnlichkeit mit den Truxillsäuren (A. **348**, 16; B. **39**, 4089).

Stilbendicarbonsäure, Diphenylmaleïnsäure zerfällt, wenn sie aus ihren Salzen frei gemacht wird, ähnlich den Dialkylmaleïnsäuren (Bd. I), sogleich in Wasser und ihr Anhydrid $\begin{matrix}C_6H_5C.CO\\ C_6H_5\ddot{C}.CO\end{matrix}\!\!>\!O$, F. 155°. Letzteres condensirt

sich wie Phtalsäureanhydrid mit Phenylessigsäure leicht zu **Benzaldiphenylmaleïd** $\begin{matrix} C_6H_5C—C=CHC_6H_5 \\ C_6H_5C—CO>O \end{matrix}$, das sich dem Benzalphtalid (S. 593) ganz analog verhält (B. **24**, 3854). Die Salze der Diphenylmaleïnsäure entstehen durch Verseifen mit alkohol. Kali aus dem Nitril: **Dicyanstilben** $C_6H_5C(CN):C(CN)C_6H_5$, F. 158°, welches man aus Phenylchloracetonitril mit CNK oder $NaOC_2H_5$ oder aus Phenylacetonitril mit Natriumalkoholat und Jod gewinnt (B. **25**. 285, 1680).

Stilbenbernsteinsäure, *γ-Benzyliden-γ-phenylbrenzweinsäure* $C_6H_5CH:C(C_6H_5)CH\begin{matrix} COOH \\ CH_2COOH \end{matrix}$ entsteht durch Condensation von Desoxybenzoïn (S. 587) mit Bernsteinsäureester und Natriumalkoholat. Mit Brom giebt die Säure eine Bromlactonsäure, welche beim Erhitzen eine ungesättigte Lactonsäure $C_6H_5CH.C(C_6H_5):C(COO)CH_2COOH$ und ein Dilacton $C_6H_5CH.C(C_6H_5).CH(COO)CH_2COO$ liefert (A. **308**, 156).

Ein Abkömmling des Dibenzyls ist auch das 4,5-**Diphenyloctan**-2,7-**dion**, *α,β-Diacetonyldibenzyl* $\begin{matrix} C_6H_5CH.CH_2COCH_3 \\ C_6H_5CH.CH_2COCH_3 \end{matrix}$, F. 161°, Kp. 335—340°, welches aus 2 Mol. Benzylidenaceton bei der Reduction in schwach saurer oder neutraler Lösung entsteht. Homologe Diketone entstehen aus homologen Benzylidenketonen durch Reduction (B. **29**, 380, 2121; **35**, 966).

C. Tri-, Tetra-, Penta- und Hexaphenylaethangruppe: Triphenylaethan $(C_6H_5)_2CHCH_2C_6H_5$, Kp. 348° (B. **37**, 1455) durch Reduction von

Triphenylaethylen, *α-Phenylstilben* $(C_6H_5)_2C:CHC_6H_5$, F. 68°, $Kp._{14}$ 221°, durch Wasserabspaltung des **Benzyldiphenylcarbinols** $(C_6H_5)_2C(OH).CH_2C_6H_5$, F. 89°, welches aus Benzylmagnesiumchlorid und Benzophenon entsteht und sich auch aus Desoxybenzoïn oder Phenylessigester mit 1 bez. 2 Mol. C_6H_5MgBr bildet (B. **37**, 1429, 1455).

Triphenylaethanon oder *Triphenylvinylalkohol* $(C_6H_5)_2CHCOC_6H_5$ oder $(C_6H_5)_2C:C(OH)C_6H_5$, F. 136°, entsteht durch Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid auf Chloral, auf Dichlor- oder auf Trichloracetylchlorid, auf Desylchlorid oder Acetylmandelsäurechlorid (B. **29**, R. 992; A. **296**, 219; **368**, 92); ferner aus dem **Triphenylaethylenglycol** $(C_6H_5)_2C(OH)CH(OH)C_6H_5$, F. 164°, dem Einwirkungsproducte von C_6H_5MgBr auf Benzoïn oder Mandelsäureester (B. **37**, 2762) beim Erwärmen mit 25 pctiger SO_4H_2 (C. 1908 I, 830). Es wird durch MnO_4K in Benzophenon und Benzoësäure, durch alkohol. Kali in Diphenylmethan und Benzoësäure gespalten. Mit Hydroxylaminchlorhydrat liefert es ein Oxim, F. 182° (C. 1906 II, 1061). Mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid entstehen dagegen: Triphenylvinylacetat und -benzoat, Abkömmlinge der Alkoholform. Mit Brom in CS_2 giebt es **Triphenylbromaethanon** $(C_6H_5)_2CBrCOC_6H_5$, F. 97°, in Eisessig dagegen unter Ersatz des Br durch OH **Triphenyloxyaethanon**, *Phenylbenzoïn* $(C_6H_5)_2C(OH)COC_6H_5$, F. 84°, welches auch durch Oxydation des Triphenylaethanons mit Salpetersäure, sowie aus Benzil und C_6H_5MgBr erhalten wird (B. **32**, 650; **37**, 2758). Durch Reduction des Triphenylaethanons oder seines Bromirungsproductes erhält man **Triphenylaethanol**, *Benzhydrylphenylcarbinol* $(C_6H_5)_2CH CH(OH)C_6H_5$, F. 87°, isomer mit Benzyldiphenylcarbinol (s. oben) (C. 1897 II, 661).

Triphenylmethylaethan, *α,α,β-Triphenylpropan* $(C_6H_5)_2CHCH(CH_3)C_6H_5$ ist wahrscheinlich das aus Diphenylindon (S. 618) durch Reduction mit Phosphor und HJ-Säure entstehende Product. Das Diphenylindon entsteht

als Nebenproduct bei der Condensation von Benzophenonchlorid mit Phenylessigester zu:

Triphenylacrylsäureester $(C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)COOR$. Die entsprechende Säure, F. 213°, wird auch aus der **Triphenylpropionsäure** $(C_6H_5)_2CH.CH(C_6H_5)CO_2H$, F. 211°, dem Anlagerungsproduct von C_6H_5MgBr an α-Phenylzimmtsäureester, durch Bromirung und Abspaltung von HBr (C. 1905 I, 824), sowie aus ihrem Nitril, F. 163°, dem Condensationsproduct von Benzophenonchlorid und Benzylcyanid erhalten (B. **28**, 2784; **29**, 2841; vgl. B. **34**, 1963). Durch Schmelzen mit Kali erhält man aus dem Diphenylindon eine mit Triphenylacrylsäure isomere Säure, F. 186°, welche wahrscheinlich **α,β-Diphenylvinyl-o-benzoësäure** $COOH[2]C_6H_4C(C_6H_5):CHC_6H_5$ ist. Beide Säuren werden durch Erhitzen mit $ZnCl_2$ wieder in Diphenylindon übergeführt (B. **30**, 1282).

sym-**Tetraphenylaethan** $(C_6H_5)_2CH.CH(C_6H_5)_2$, F. 209°, Kp. 379—383°, wird durch Erhitzen von Benzophenon (S. 544) oder Diphenylchlor- oder -brommethan (S. 542) mit Zink, molecularem Silber oder Na in Benzollösung und von Thiobenzophenon (S. 545) mit Kupfer erhalten, ferner durch Reduction von Tetraphenylaethylen mit Na und Alkohol, von Benzpinakon oder Benzpinakolin (S. 598) mit HJ und Phosphor, sowie durch Condensation von Stilbenbromid, von Tetrabromaethan oder von Chloral mit Benzol und $AlCl_3$ (B. **18**, 657; **26**, 1952; A. **296**, 221).

as-**Tetraphenylaethan** $(C_6H_5)_3C.CH_2C_6H_5$, F. 144°, entsteht durch Einwirkung von $C_6H_5CH_2MgCl$ auf Triphenylchlormethan oder von Triphenylmethylmagnesiumchlorid $(C_6H_5)_3CMgCl$ oder Triphenylmethankalium $(C_6H_5)_3CK$ auf Benzylchlorid (B. **41**, 435).

Tetraphenylaethylen $(C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)_2$, F. 221°, entsteht neben Tetraphenylaethan aus Benzophenon mit Zink, ferner durch Erhitzen von Benzophenonchlorid mit Silber oder mit Zinkstaub neben den Benzpinakolinen (B. **29**, 1789), sowie durch Erhitzen von Benzophenonchlorid mit Diphenylmethan (B. **43**, 2958). Durch Oxydation wird es in 2 Mol. Benzophenon gespalten. Mit Chlor vereinigt es sich in CCl_4-Lösung zum **Tetraphenylaethylendichlorid** $(C_6H_5)_2CCl.CCl(C_6H_5)_2$, F. 186°, das auch aus Benzophenonchlorid durch Einwirkung von molecularem Silber oder Quecksilber sowie von Jodnatrium in Acetonlösung erhalten wird. Mit 2 Mol. $CHCl_3$ oder CCl_4 liefert es krystallinische Additionsproducte. Die beiden Chloratome im Tetraphenylaethylendichlorid sind sehr locker gebunden. Beim Erhitzen für sich zerfällt es in Tetraphenylaethylen und Chlor, das z. T. substituirend einwirkt. Beim Kochen mit Wasser entsteht α-Benzpinakolin, mit Methylalkohol dagegen β-Benzpinakolin. Bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auf die Benzollösung bildet sich unter Abspaltung von 2HCl 9,10-Diphenylphenanthren (B. **43**, 1533, 2940). **Tetramethyldiamidotetraphenylaethylen** $(CH_3)_2NC_6H_4(C_6H_5)C:C(C_6H_5)C_6H_4N(CH_3)_2$, F. 225°, durch Reduction von Dimethylamidobenzophenon mit Zinn und HCl. Giebt in saurer Lösung mit Oxydationsmitteln wie $FeCl_3$ intensiv rote Färbungen (B. **39**, 3765).

Alkohole der Tetraphenylaethangruppe sind die Pinakone des Benzophenons und seiner Homologen, welche wie die Pinakone der Fettreihe aus den Ketonen mit nascirendem Wasserstoff neben den secundären Alkoholen entstehen:

Benzpinakon, *Tetraphenylaethylenglycol* $(C_6H_5)_2C(OH)C(OH)(C_6H_5)_2$, F. 187°, zersetzt sich beim Schmelzen in Benzophenon und Benzhydrol, eine Spaltung, die es auch beim Kochen mit alkohol. Kali erleidet. Es wird aus Benzophenon mit Zn und Schwefelsäure, durch Zersetzung von Natriumbenzophenon (B. **25**, R. 15) oder durch Condensation von Oxal-

säuremethylester oder Benzilsäureester mit C_6H_5MgBr (C. 1903 I, 967; B. **37**, 2761) erhalten. Durch Erwärmen mit conc. HCl oder verd. SO_4H_2 auf 200° geht das Benzpinakon, dem gewöhnlichen Pinakon (Bd. I) analog, unter Abspaltung von Wasser und Wanderung einer Phenylgruppe in das sog. **β-Benzpinakolin** $(C_6H_5)_3C.COC_6H_5$, F. 179°, über, das auch synthetisch durch Einwirkung von Triphenylmethylmagnesiumchlorid (S. 556) auf Benzaldehyd und nachfolgender Oxydation, sowie aus Triphenylacetylchlorid und C_6H_5MgBr erhalten wird (B. **43**, 1140); seine Constitution ergibt sich, ausser durch diese Synthesen, durch die Spaltung in Triphenylmethan und Benzoësäure beim Erhitzen mit Natronkalk, sowie durch die Bildung von Triphenylcarbinol und Benzoësäure bei der Oxydation. Das β-Benzpinakolin kann auch direct aus Benzophenon mit Zinkstaub und Acetylchlorid gewonnen werden, neben dem isomeren **α-Benzpinakolin**, F. 203°, das durch Säuren leicht in β-Benzpinakolin übergeht und wahrscheinlich als *Tetraphenylaethylenoxyd*: $(C_6H_5)_2\overline{C.O.C}(C_6H_5)_2$ zu betrachten ist (B. **29**, 2158; **43**, 1153). Durch Erhitzen mit Zinkaethyl lässt sich das β-Benzpinakolin zum **Benzpinakolinalkohol** $(C_6H_5)_3C.CH(OH)C_6H_5$, F. 151°, reduciren, der beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid unter Rückwanderung der Phenylgruppe in Tetraphenylaethylen übergeht (B. **23**, R. 769) (vgl. die analoge Bildung von Tetramethylaethylen aus Pinakolinalkohol Bd. I). p_4-**Tetrachlorbenzpinakolin** s. C. 1907 I, 475.

Pentaphenylaethan $(C_6H_5)_3C.CH(C_6H_5)_2$, F. 179° in CO_2-Atmosphäre, entsteht durch Umsetzung von Diphenylmethylmagnesiumbromid $(C_6H_5)_2CH.MgBr$ mit Triphenylchlormethan (B. **39**, 1466), sowie durch Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Diphenylbrommethan und Triphenylchlormethan in Essigester (B. **43**, 2945). Es ist nicht so beständig, wie das völlig stabile Tetraphenylaethan und nähert sich in dieser Hinsicht dem leicht dissociirenden Hexaphenylaethan (s. u.). Beim Erhitzen an der Luft zersetzt es sich unter Sauerstoffaufnahme. Durch Kochen seiner Lösungen in Anisol oder Benzoësäureester wird es in Triphenylmethyl bez. Hexaphenylaethan (s. u.) und sym-Tetraphenylaethan gespalten (B. **43**, 3541):

$$2(C_6H_5)_3C—CH(C_6H_5)_2 \longrightarrow [(C_6H_5)_3C—]_2 + [—CH(C_6H_5)_2]_2.$$

In ähnlicher Weise zerfällt es beim Erhitzen mit benzolischer HCl oder durch Einwirkung von Sulfurylchlorid (B. **40**, 367; **43**, 2945).

Pentaphenylaethylalkohol $(C_6H_5)_3C.C(OH)(C_6H_5)_2$, F. 179°, aus β-Benzpinakolin und C_6H_5MgBr (B. **43**, 1145).

Hexaphenylaethan $(C_6H_5)_3C.C(C_6H_5)_3$, F. ca. 95°; dieser ausserordentlich interessante Kohlenwasserstoff wurde zuerst von Gomberg (1900, B. **33**, 3150) durch Einwirkung von Zink auf eine Benzollösung von Triphenylchlormethan erhalten (zur Darstellung vgl. A. **372**, 17). Er ist ausgezeichnet durch seine grosse Reactionsfähigkeit, die ihn gleichsam als eine ungesättigte Verbindung erscheinen lässt. In Lösung absorbirt er lebhaft den Luftsauerstoff unter Bildung eines Peroxyds $[(C_6H_5)_3C]_2O_2$, F. 185°, welches beim Behandeln mit conc. SO_4H_2 Triphenylcarbinol giebt. Ebenso wird Jodlösung augenblicklich entfärbt unter Bildung von Triphenyljodmethan (B. **35**, 1824). Mit Benzol, Aether, Essigester u. a. bildet das Hexaphenylaethan krystallinische, leicht dissociirbare Verbindungen (B. **38**, 1333, 2447). Das in festem Zustande farblose Hexaphenylaethan zeigt in Lösung eine gelbe Farbe, die beim Schütteln mit Luft unter Abscheidung des erwähnten Peroxyds verschwindet, sich aber nach kurzer Zeit wieder einstellt. Das Hexaphenylaethan existirt demnach in Lösung in einer farblosen und einer gelben Modification, die sich in einem vom Lösungsmittel und von der

Temperatur abhängigen Gleichgewicht befinden, und von denen nur die farbige Modification das characteristische, ungesättigte Verhalten des Hexaphenylaethans zeigt (Schmidlin, B. **41**, 2471). Man nimmt an, dass durch die Bindung der 6 ungesättigten Phenylgruppen der verfügbare Affinitätsbetrag der Aethankohlenstoffatome bereits derartig in Anspruch genommen ist, dass der für die Verknüpfung dieser beiden Kohlenstoffatome noch verbleibendeRest zu einer festen, normalen Bindung nicht mehr ausreicht, und demgemäss das Hexaphenylaethan in Lösung z. T. in das gelb gefärbte, ungesättigte und daher ungemein reactionsfähige, freie Radical **Triphenylmethyl** zerfallen ist:

$$(C_6H_5)_3C—C(C_6H_5)_3 \rightleftarrows 2(C_6H_5)_3C—.$$

Es ist danach das Triphenylmethyl das erste Beispiel einer Verbindung in der an einem Kohlenstoffatom nur drei einwertige Atomgruppen gebunden sind, in der der Kohlenstoff also als dreiwertiges Element auftritt. Das Hexaphenylaethan tritt hiernach in Parallele mit dem Stickstofftetroxyd, das bei tiefen Temperaturen farblos, beim Erwärmen in das farbige, äusserst reactionsfähige, semimere Stickstoffdioxyd zerfällt. Es ist von diesem Gesichtspunkte aus bemerkenswert, dass sich das organische Radical $(C_6H_5)_3C$ mit den anorganischen Radicalen NO und NO_2 zum farblosen Triphenylnitrosomethan $(C_6H_5)_3C.NO$ und Triphenylnitromethan $(C_6H_5)_3C.NO_2$, F. 147°, vereinigt, Verbindungen, die beim Erwärmen leicht wieder in ihre Componenten zerfallen (B. **44**, 1169).

Durch conc. Salzsäure wird das Hexaphenylaethan bez. Triphenylmethyl in p-Diphenylmethyltetraphenylmethan $(C_6H_5)_2CHC_6H_4C(C_6H_5)_3$ (S. 577) umgelagert (B. **37**, 4790).

Ausser auf dem bereits angegebenen Wege ist das Hexaphenylaethan noch auf folgende Weise dargestellt worden: 1. aus Triphenylmethylmagnesiumchlorid und Triphenylchlormethan (B. **41**, 423); 2. durch Electrolyse von Triphenylbrommethan in SO_2-Lösung (A. **372**, 11); 3. aus dem Hydrazotriphenylmethan $(C_6H_5)_3C.NH.NH.C(C_6H_5)_3$ (S. 557) durch Oxydation mit Kaliumhypobromit unter Zwischenbildung der unbeständigen Azoverbindung (B. **42**, 3020).

Während das Hexaphenylaethan in festem Zustande überhaupt nicht und in Lösung nur in sehr geringem Betrage (vgl. die Moleculargewichtsbestimmungen B. **37**, 2041 und B. **42**, 3028) in Triphenylmethyl zerfallen ist, existirt das aus dem Tribiphenylchlormethan durch Halogenentziehung mittelst Kupferpulver erhaltene, auch in festem Zustande schwarzviolette **Tribiphenylmethyl** $(C_6H_5.C_6H_4)_3C$, den Moleculargewichtsbestimmungen zufolge, in Lösung nur in Form des freien Radicals. Demgegenüber ist der aus dem ähnlich gebauten Biphenylenbiphenylchlormethan $\begin{matrix}C_6H_4\\ \dot{C}_6H_4\end{matrix}\!>CCl(C_6H_4C_6H_5)$ gewonnene Kohlenwasserstoff auch in Lösung farblos und vermag sich nicht mit Sauerstoff oder Halogen zu vereinigen und ist demnach als völlig undissociirtes Dibiphenylendibiphenylaethan $\begin{matrix}C_6H_4\\ \dot{C}_6H_4\end{matrix}\!>\underset{\dot{C}_{12}H_9}{C}—\underset{H_9\dot{C}_{12}}{C}\!<\begin{matrix}C_6H_4\\ \dot{C}_6H_4\end{matrix}$ zu betrachten. Zwischen diesen beiden Extremen nehmen die auf analoge Weise gewonnenen Kohlenwasserstoffe: Dibiphenylendiphenylaethan, Tetraphenyldibiphenylaethan und Diphenyltetrabiphenylaethan eine Mittelstellung ein, indem sie in Lösung mehr oder weniger reichlich in die semimeren Triarylmethyle zerfallen sind (Schlenk, A. **372**, 1; B. **43**, 1753).

Tetraphenylaethandicarbonsäure, Tetraphenylbernsteinsäure $\begin{matrix}(C_6H_5)_2CCOOH\\(C_6H_5)_2\dot{C}COOH\end{matrix}$, F. 261° unter Zers., ihr Aethylester, F. 89°, entsteht aus Diphenylchloressigester mit Silber (B. **22**, 1538), ihr Nitril, F. 215°, wird aus Diphenylessigsäurenitril mit Natrium und Jod gewonnen.

Das Dilacton einer **Benzpinakon-o₂-dicarbonsäure** $OCOC_6H_4C(C_6H_5).C(C_6H_5)C_6H_4COO$, F. 265°, entsteht beim Kochen von o-Benzoylbenzoësäure (S. 550) mit HJ-Säure und Phosphor (B. **29**, R. 498).

D. ω,ω-Diphenylpropangruppe: Dibenzylmethan, *α,γ-Diphenylpropan* $C_6H_5CH_2.CH_2.CH_2C_6H_5$, Kp. 290—300°, entsteht durch Reduction von Dibenzylketon (s. u.) mit HJ-Säure.

α,γ-Diphenylpropylen $C_6H_5CH_2.CH{:}CHC_6H_5$, Kp.$_{15}$ 179°, hyacinthartig riechendes Oel, entsteht aus α,γ-Diphenylpropylalkohol, Kp.$_{12}$ 193°, mit wasserfreier Oxalsäure, sowie aus β-Bromdibenzylessigsäure durch Erwärmen mit verd. Sodalösung (B. **39**, 3046).

Tetraphenylallen $(C_6H_5)_2C{:}C{:}C(C_6H_5)_2$ (?), F. 164°, entsteht bei der trocknen Destillation von diphenylessigsaurem Baryt (B. **39**, 1024).

Dibenzylketon $C_6H_5CH_2.CO.CH_2C_6H_5$, F. 40°, Kp. 330° (B. **24**, R. 946, A. **308**, 175), wird durch Destillation von phenylessigsaurem Kalk oder Baryt dargestellt (B. **37**, 1428). In jeder der beiden CH_2-Gruppen des Ketons ist ein H-Atom leicht durch Natrium und weiterhin durch Alkyl ersetzbar (C. 1900 II, 476). Mit Oxalester und Natriumaethylat condensirt sich Dibenzylketon zu einem *Triketocyclopentan*derivat, dem Oxalylbenzylketon (vgl. S. 5, 18); mit Benzalanilin giebt es ein in verschiedenen Formen auftretendes Additionsproduct (C. 1899 II, 664). Mit PCl_5 liefert es 1,3-Diphenyl-2-chlorpropylen $C_6H_5CH_2.CCl{:}CHC_6H_5$, Kp.$_{12}$ 181°, mit salpetriger Säure Diisonitrosodibenzylketon $C_6H_5C(NOH).COC(NOH)C_6H_5$, F. 133° (B. **37**, 1134). Durch Reduction mit Natrium liefert Dibenzylketon **Dibenzylcarbinol** $(C_6H_5CH_2)_2CHOH$, Kp. 327°, mit Phenol vereinigt es sich zu Dibenzyldiphenolmethan $(C_6H_5CH_2)_2C(C_6H_4OH)_2$ (B. **25**, 1271). **Dibenzylphenylcarbinol** $(C_6H_5CH_2)_2C(OH)C_6H_5$, F. 87°, und **Tribenzylcarbinol** $(C_6H_5CH_2)_3C(OH)$, F. 115°, aus Benzoësäureester und Phenylessigester mit 2 Mol. $C_6H_5CH_2MgCl$ (B. **37**, 1456).

Benzylacetophenon $C_6H_5CH_2.CH_2COC_6H_5$, F. 73°, ist isomer mit Dibenzylketon; es wird durch Reduction von

Benzylidenacetophenon, *Benzalacetophenon, Chalkon* (B. **32**, 1923) $C_6H_5CH{:}CHCOC_6H_5$, F. 58°, Kp. 346°, mit Zinkstaub und Essigsäure gewonnen; letzteres ist durch Condensation von Benzaldehyd mit Acetophenon mittelst Natriummethylat erhältlich. Es liefert zwei stereoisomere Oxime, F. 75° und 116°, von denen das letztere bei der Beckmann'schen Umlagerung Zimmtsäureanilid giebt (A. **351**, 172). Mit Salzsäure vereinigt es sich zu **Chlorbenzylacetophenon** $C_6H_5CHClCH_2COC_6H_5$, mit Brom zu einem **Dibromid** $C_6H_5CHBr.CHBr.COC_6H_5$, F. 157°, welches mit alkoholischem Kali: Dibenzoylmethan (S. 602), mit Kaliumacetat zunächst Monobrombenzylidenacetophenon $C_6H_5.CBr{:}CHCOC_6H_5$, F. 44°, liefert (A. **308**, 219). Durch Einwirkung nitroser Gase auf Benzalacetophenon entstehen verschiedene Producte, von denen das Dinitrür $(C_{15}H_{12}O)N_2O_4$ erwähnt sein möge, welches durch Behandlung mit verd. Natronlauge **Benzalnitroacetophenon** $C_6H_5CH{:}C(NO_2)COC_6H_5$, F. 90°, liefert; durch Reduction des letzteren mit $SnCl_2$ und Salzsäure in Methylalkohol entsteht **Benzylisonitrosoacetophenon** $C_6H_5CH_2.C(NOH).COC_6H_5$, F. 126°, ein Oxim des mit Dibenzoylmethan isomeren *Diphenyldiketopropans* (B. **36**, 3015; A. **340**, 63).

p_2-**Dichlorbenzylidenacetophenon**, F. 157°, liefert mit PCl_5 in Benzollösung ein Ketochlorid $ClC_6H_4CH:CH.CCl_2C_6H_4Cl$, F. 55°, in dem das eine der beiden mittelständigen Chloratome auffallend beweglich ist und durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd oder Methylalkohol leicht durch Hydroxyl bez. Methoxyl ersetzt werden kann. Die Verbindungen lösen sich intensiv gefärbt in conc. SO_4H_2 (B. **42**, 1804) (vgl. auch Dibenzylidenaceton S. 610).

o-, m-, p-**Oxybenzylidenacetophenon** $HOC_6H_4CH:CHCOC_6H_5$, F. 154° u. Z., F. 160°, F. 183°, aus den entsprechenden Oxybenzaldehyden mit Acetophenon. Die isomeren **Benzyliden-o-, m-, p-oxyacetophenone**, F. 89°, 126°, 173°, entstehen aus Benzaldehyd und den Oxyacetophenonen. Färbung der Isomeren s. B. **32**, 1921. Eine Anzahl von Polyoxybenzylidenacetophenonen sind in der Natur meist in Form von Glucosiden aufgefunden worden: **Butein** $(HO)_2[3,4]C_6H_3CH:CH.COC_6H_3[2',4'](OH)_2$, orangegelbe Nadeln, F. 214°, als Glucosid in den Blüten von *Butea frondosa*; zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Protocatechusäure und Resacetophenon (C. 1904 II, 451). **Naringenin** $HO[4]C_6H_4CH:CH.COC_6H_2[2',4',6'](OH)_3$, F. 248°, und **Hesperitin** $(HO)[3](CH_3O)[4]C_6H_3CH:CH.COC_6H_2[2',4',6'](OH)_3$, F. 224°, entstehen durch Spaltung der Glucoside *Naringin* und *Hesperidin* (s. d.) mit verdünnten Säuren. Beim Kochen mit Kalilauge liefern sie Phloroglucin und p-Cumarsäure bez. Isoferulasäure (S. 413). Isomer mit dem Hesperitin ist das **Homoeriodictyol** $HO[4](CH_3O)[3]C_6H_3CH:CH.COC_6H_2[2',4',6'](OH)_3$, F. 223°, das neben dem **Eriodictyol** $(HO)_2[3,4]C_6H_3CH:CH.CO C_6H_2[2',4',6'](OH)_3$, F. 267°, aus den Blättern von *Eriodictyon californicum* isolirt worden ist (C. 1911 I, 150). Beim Kochen mit Mineralsäuren werden die Benzyliden-o-oxyacetophenone in die isomeren *Flavanone* $C_6H_4\begin{cases}O-CH.C_6H_5\\CO.\dot{C}H_2\end{cases}$ umgelagert, eine Reaction, die zum Aufbau zahlreicher zu dieser Gruppe gehöriger Pflanzenfarbstoffe gedient hat; vgl. Quercetrin, Fisetin, Luteolin etc. Das Dibromid des Acetyl-o-oxybenzylidenacetophenons geht durch Behandlung mit alkoholischem Kali in *Benzoylcumaron* (s. d.) $C_6H_4\langle{}^{O}_{CH}\rangle CCOC_6H_5$ über. Durch Reduction geht das o-Oxybenzylidenacetophenon in **α-Phenyl-γ-(o-Oxyphenyl)-propylalkohol**, *o-Oxyphenylaethylphenylcarbinol* $HOC_6H_4CH_2CH_2CH(OH)C_6H_5$, F. 97°, über, welcher durch methylalkoholische HCl zu einem cyclischen Aether: $C_6H_4\langle{}^{CH_2.CH_2}_{O\quad \dot{C}HC_6H_5}$ condensirt wird (B. **29**, 244, 375).

o-**Oxystyryldiphenylcarbinol** $HO[2]C_6H_4CH:CHC(OH)(C_6H_5)_2$, F. 164° bis 166°, aus Cumarin (S. 411) mit 2 Mol. C_6H_5MgBr (C. 1903 I, 1179; B. **37**, 496).

2 Mol. Acetophenon condensiren sich beim Erhitzen für sich oder mit Zinkaethyl oder mit Chlorzink zu einem Homologen des Benzalacetophenons, dem sog. **Dypnon** $C_6H_5C(CH_3):CHCOC_6H_5$, Kp.$_{22}$ 225°, welches sich zum Acetophenon verhält, wie das Mesityloxyd zum Aceton (B. **27**, R. 339); beim Erhitzen zersetzt sich das Dypnon unter Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe, Diphenylfurfuran (s. d.) und Triphenylbenzol (S. 539) (C. 1899 II, 96). Mit Hydroxylamin vereinigt sich das Dypnon beim Stehen in alkoholischer Lösung zu **Dypnonhydroxylamin** $C_6H_5C(CH_3)(NHOH).CH_2COC_6H_5$, F. 110°, unter anderen Bedingungen entstehen 2 **Dypnonoxime** $C_6H_5C(CH_3):CHC(NOH)C_6H_5$, F. 78° und 134°, von denen das letztere durch Beckmann'sche Umlagerung das Anilid der β-Methylzimmtsäure (S. 408) liefert (B. **37**, 730).

Aehnlich leicht wie mit Acetophenon condensirt sich der Benzaldehyd mit Desoxybenzoïn (S. 587) unter dem Einfluss von Alkalien zu **Benzylidendesoxybenzoïn** $C_6H_5CH:C(C_6H_5)COC_6H_5$, F. 101°; dieses entsteht auch aus Benzamaron (S. 611) durch Destillation neben **Isobenzylidendesoxybenzoïn**, F. 89°; das letztere wird leicht in das höher schmelzende Isomere umgewandelt, es bildet sich ferner durch Condensation von Benzaldehyd und Desoxybenzoïn mittelst HCl neben dem **Chlorbenzyldesoxybenzoïn**, F. 172°, das durch Alkalien leicht in das Benzaldesoxybenzoïn, F. 101°, übergeführt, durch Destillation aber in Stilben und Benzoylchlorid gespalten wird (B. **26**, 447, 818; **34**, 3897; **35**, 3965):

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH \\ C_6H_5\ddot{C}COC_6H_5 \end{array} \leftarrow \begin{array}{l} C_6H_5CHCl \\ C_6H_5\dot{C}HCOC_6H_5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} C_6H_5CH \\ C_6H_5\ddot{C}H \end{array} + \begin{array}{l} Cl \\ \dot{C}OC_6H_5 \end{array}.$$

Durch Reduction liefert Benzaldesoxybenzoïn: **Benzyldesoxybenzoïn** $C_6H_5CH_2.CH(C_6H_5)COC_6H_5$, F. 120°, das man auch direct durch Benzyliren von Desoxybenzoïn darstellen kann.

β,β-Diphenylpropiophenon $C_6H_5COCH_2.CH(C_6H_5)_2$, F. 96°, durch Anlagerung von 1 Mol. Phenylmagnesiumbromid an Benzalacetophenon (C. 1904 II, 445). In analoger Weise erhält man aus C_6H_5MgBr und Benzylidendesoxybenzoïn (s. o.) in aetherischer Lösung das

α,β,β-Triphenylpropiophenon $C_6H_5COCH(C_6H_5)CH(C_6H_5)_2$, F. 182°, das auch aus α-Phenylzimmtsäureester mit überschüssigem C_6H_5MgBr entsteht. In Ligroïnlösung gelingt es als erstes Anlagerungsproduct das **Tetraphenylpropenol** $C_6H_5C(OH):C(C_6H_5)CH(C_6H_5)_2$ zu isoliren, das bei 95—100° unter Umlagerung in Triphenylpropiophenon schmilzt. Es absorbirt lebhaft Sauerstoff unter Bildung eines bei 127° schmelzenden Peroxyds, das beim Erhitzen in Diphenylacetophenon und Benzoësäure zerfällt (C. 1906 II, 1059).

Benzoyldibenzylmethan, *Dibenzylacetophenon* $C_6H_5COCH(CH_2C_6H_5)_2$, F. 78°, wird durch Erhitzen von Acetophenon mit Benzylchlorid und Aetzkali auf 160—170° erhalten (A. **310**, 322).

Durch Condensation von o-Phtalaldehydsäure (S. 340) mit Acetophenon entsteht **Phenacylphtalid** $C_6H_4\begin{cases} CHCH_2COC_6H_5 \\ COO \end{cases}$ (mit O-Brücke), F. 182° (1898 II, 980).

Benzoylphenylacetylen $C_6H_5COC:CC_6H_5$, F. 50°, aus Phenylacetylennatrium (S. 392) und Benzoylchlorid in Aether, wird durch Alkalien in Acetophenon und Benzoësäure gespalten, durch conc. Schwefelsäure in Dibenzoylmethan übergeführt (A. **308**, 276; C. 1900 I, 1290). **Phenylacetylenphenylcarbinol** $C_6H_5C:C.CH(OH)C_6H_5$, $Kp._{20}$ 221°, aus Phenylacetylennatrium und Benzaldehyd (C. 1902 I, 629).

Dibenzoylmethan $C_6H_5CO.CH_2.COC_6H_5$ oder $C_6H_5C(OH):CHCOC_6H_5$ (vgl. Proc. Chem. Soc. **20**, 48), F. 81°, entsteht durch Kochen des Dibenzoylessigesters (s. u.) mit Wasser, durch Condensation von Benzoësäureester und Acetophenon oder durch Umlagerung des aus Acetophenon durch Erhitzen mit Benzoylchlorid gebildeten Acetophenon-O-benzoats $C_6H_5C(OCOC_6H_5):CH_2$ beim Kochen mit Natrium in Benzollösung (B. **36**, 3674). Es ist in Alkali löslich, bildet ein schwer lösliches Cu-Salz, ein rotes Eisensalz und ist durch MnO_4K leichter angreifbar. Durch Behandlung von Benzoylchlorid und Pyridin liefert es ein O-Benzoat $C_6H_5C(OCOC_6H_5):CHCOC_6H_5$, F. 109° (B. **36**, 3679). Mit salpetriger Säure bildet es neben anderen Substanzen eine Isonitrosoverbindung $(C_6H_5CO)_2C:NOH$, aus welcher sich das entsprechende Triketon:

Diphenyltriketon $C_6H_5COCOCOC_6H_5$ in gelben Krystallen, F. 67°, $Kp._{175}$ 289°, gewinnen lässt. Mit Wasser verbindet sich das Triketon zu einem farblosen Hydrate, F. 89° (B. **23**, 3378; **39**, 1488).

Dibenzoylacetylmethan, *Dibenzoylaceton*, existirt in zwei Formen, von denen die eine wahrscheinlich die Diketohydroxylform $(C_6H_5CO)_2C:C(OH)CH_3$ (α-F. 80°), die andere die Triketoform $(C_6H_5CO)_2CH.COCH_3$ (β-F. 107—110°) darstellt. Es wird aus Benzoylaceton und Benzoylchlorid mit Soda erhalten. Ebenso entsteht aus Dibenzoylmethan: **Tribenzoylmethan** $(C_6H_5CO)_3CH$, F. 225°; durch Kochen mit Pottasche und Essigester wird die Ketoform in die alkalilösliche Ketoenolform $(C_6H_5CO)_2C:C(OH)C_6H_5$ umgewandelt (A. **291**, 25). Letztere vereinigt sich mit 1 Mol. Diazobenzolchlorid zu einer gelb gefärbten, durch Mineralsäuren leicht wieder spaltbaren Diazooxyverbindung (1), F. 125°, die sich beim Erhitzen zunächst in die rot gefärbte, gegen Säuren beständige C-Azoverbindung (2), F. 164°, und weiterhin unter Wanderung einer Benzoylgruppe in das farblose Benzoylphenylhydrazon des Diphenyltriketons (3), F. 203°, umlagert (B. **41**, 4012):

$$\underset{(1)}{\begin{matrix}(C_6H_5CO)_2{:}C \\ C_6H_5\ddot{C}.O.N{:}NC_6H_5\end{matrix}} \rightarrow \underset{(2)}{\begin{matrix}(C_6H_5CO)_2{:}C.N{:}NC_6H_5 \\ C_6H_5\dot{C}O\end{matrix}} \rightarrow \underset{(3)}{\begin{matrix}(C_6H_5CO)_2{:}C{:}N.NC_6H_5 \\ C_6H_5\dot{C}O\end{matrix}}$$

Dieser Vorgang entspricht der Umlagerung fettaromatischer Azoverbindungen in Arylhydrazone (S. 154) und ist eine Umkehrung der Umwandlung der Chinonacylphenylhydrazone in O-acylirte Oxyazoverbindungen (S. 202).

Carbonsäuren: **Dibenzylessigsäure** $(C_6H_5CH_2)_2CHCOOH$, F. 87°, entsteht aus α-**Benzylzimmtsäure** $C_6H_5CH{:}C(CH_2C_6H_5)COOH$, F. 159°, dem Condensationsproducte von Benzaldehyd mit Hydrozimmtsäure, durch Reduction mit Na-amalgam (J. pr. Ch. [2] **62**, 545) und aus **Dibenzylmalonsäure** $(C_6H_5CH_2)_2C(COOH)_2$, deren Ester man durch Benzyliren von Malonsäureester erhält. Die auf gleichem Wege darzustellende o,o-**Dinitrodibenzylessigsäure** $C_6H_4\begin{smallmatrix}\diagup CH_2—CH——CH_2\diagdown \\ \diagdown NO_2 \quad \dot{C}O_2H \quad O_2N\diagup\end{smallmatrix}C_6H_4$ wird bei der Reduction mit Zinkstaub zu dem sog. *Tetrahydronaphtinolin* (s. d.) condensirt (B. **27**, 2248; **29**, 636; vgl. C. 1903 I, 628). — **Dibenzylmalonitril** $(C_6H_5CH_2)C(CN)_2$, F. 130°, Kp. 360°, wird aus dem entsprechenden Nitrilsäureamid, das aus Cyanacetamid dargestellt wird, gewonnen. Durch Reduction mit Na und Alkohol erhält man aus dem Nitril unter Abspaltung einer Cyangruppe: **Dibenzylaethylamin** $(C_6H_5CH_2)_2CHCH_2NH_2$, Chlorhydrat, F. 190° (B. **29**, R. 1111).

Dibenzylglycolsäure, Oxatolylsäure $(C_6H_5CH_2)_2C(OH)COOH$, F. 156°, entsteht durch Verseifen ihres Nitrils, des Blausäureadditionsproductes von Dibenzylketon (S. 600), sowie durch Kochen von Vulpin- oder Pulvinsäure mit Alkalien (S. 609). Mit conc. Kalilauge gekocht zerfällt die Oxatolylsäure in Oxalsäure und Toluol (A. **219**, 41).

α-**Phenyl-β-benzoylpropionsäure**, *Phenylphenacylessigsäure* $C_6H_5CO.CH_2CH(C_6H_5)COOH$, F. 153°; ihr Nitril, F. 127°, entsteht aus Chlorbenzylacetophenon (S. 600) mit CNK, ihr Ester aus Phenylbernstein-α-methylestersäurechlorid mit Benzol und $AlCl_3$ (S. 382). Die Säure liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid das Lacton der isomeren α,γ-**Diphenyl-γ-oxycrotonsäure** $C_6H_5\overline{C{:}CH.CH(C_6H_5)CO\overline{O}}$, F. 110°, durch Reduction mit Natriumamalgam: α,γ-**Diphenylbutyrolacton** $C_6H_5\overline{CH.CH_2.CH(C_6H_5)CO\overline{O}}$ (A. **284**, 1).

Isomer mit der Phenylphenacylessigsäure ist die α,γ-**Diphenylacetessigsäure**, deren Ester $C_6H_5CH_2CO.CH(C_6H_5)CO_2C_2H_5$, F. 79°, durch Conden-

sation zweier Molecüle Phenylessigester mit Natriumaethylat entsteht. Durch conc. Schwefelsäure wird der Ester zu einem Naphtalinderivat, dem Phenylnaphtoresorcin (S. 625, 642) condensirt (A. **296**, 1).

β-Phenyl-γ-benzoylbuttersäure $C_6H_5CO.CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.COOH$, F. 153°, entsteht durch Anlagerung von Acetophenon an Zimmtester mittelst Natriumaethylat, sowie durch Umwandlung des Anlagerungsproductes von Malonester an Benzylidenacetophenon (B. **34**, 653).

Benzylidenbenzoylessigester $C_6H_5CH:C(CO_2C_2H_5).COC_6H_5$, F. 98°, aus Benzaldehyd, Benzoylessigester und Piperidin (C. 1903 **I**, 1420; 1903 **II**, 1270).

Dibenzoylessigsäure $(C_6H_5CO)_2CHCOOH$ oder $\begin{matrix}C_6H_5C(OH)\\C_6H_5CO\end{matrix}\!\!>\!CCOOH$, F. 109°, Ester: aus Benzoylessigester mit Benzoylchlorid, giebt bei der trockenen Destillation CO_2 und α-Oxybenzylidenacetophenon (S. 601), beim Erwärmen mit Schwefelsäure Acetophenon, CO_2 und Benzoësäure. Ihr Nitril, aus Cyanacetophenon (S. 378) mit Benzoylchlorid gewonnen, zeigt stark saure Eigenschaften: das Ag-Salz giebt mit Jodmethyl einen Methylaether $C_6H_5COC(CN):C(OCH_3)C_6H_5$, F. 118°, mit Benzoylchlorid Tribenzoylacetonitril $(C_6H_5CO)_3C.CN$ oder $C_6H_5COC(CN):C(OCOC_6H_5)C_6H_5$, F. 138° (J. pr. Ch. [2] **58**, 151).

γ-Phenyl-β-benzyliden-α-ketobutyrolacton $\begin{matrix}C_6H_5CH{-}O\\C_6H_5CH{:}C{-}CO\end{matrix}\!\!>\!CO$, F. 167°; dieses in gelben Krystallen auftretende Ketolacton erhält man durch Condensation von 2 Mol. Benzaldehyd mit Brenztraubensäure mittelst HCl-Gas (B. **32**, 1450; **34**, 817); es giebt durch Reduction mit Na-amalgam: **γ-Phenyl-β-benzyl-ketobutyrolacton**, 2 Mod. F. 134° und F. 137° (auch aus Benzylbrenztraubensäure (S. 377) mit Benzaldehyd entstehend). Das isomere **β-Phenyl-γ-benzyl-α-ketobutyrolacton**, F. 171°, bildet sich aus 2 Mol. Phenylbrenztraubensäure unter CO_2-Abspaltung (B. **35**, 1942).

γ-Benzyl-γ-benzylidenbrenzweinsäure $\begin{matrix}C_6H_5CH_2\\C_6H_5CH\end{matrix}\!\!>\!C.CH\!<\!\begin{matrix}COOH\\CH_2COOH\end{matrix}$, F. 147°; ihr Ester entsteht durch Condensation von Dibenzylketon (S. 600) und Bernsteinsäureester durch Natriumalkoholat (A. **308**, 175).

γ-Phenyl-γ-phenacylbrenzweinsäure $\begin{matrix}C_6H_5COCH_2\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!CH.CH\!<\!\begin{matrix}CH_2COOH\\COOH\end{matrix}$ aus Bernsteinsäureester und Benzalacetophenon mittelst $NaOC_2H_5$; ihr Dimethylester wird leicht weiter condensirt zu einem pentacyclischen Diketoncarbonsäureester $\begin{matrix}C_6H_5CO.CH.CO.CH_2\\C_6H_5\dot{C}H{-\!-\!-}\dot{C}HCO_2CH_3\end{matrix}$, der seinerseits durch Natriummethylat wieder leicht zu dem acyclischen Dimethylester aufspaltbar ist (A. **326**, 347).

α,β,γ-Triphenylglutarsäure $C_6H_5CH[CH(C_6C_5)COOH]_2$, F. 237°; das Nitril, F. 138°, dieser Säure bildet sich durch Vereinigung von Benzalbenzylcyanid (S. 594) mit einem zweiten Mol. Benzylcyanid (B. **31**, 3059).

E. ω,ω-Diphenylbutangruppe: Dibenzylaethan, α,δ-Diphenylbutan $C_6H_5CH_2.CH_2.CH_2.CH_2C_6H_5$, F. 52°, entsteht durch Reduction von **Δ^2-Diphenylbutylen** $C_6H_5CH_2.CH:CH.CH_2C_6H_5$, F. 45°, mit HJ, das aus Diphenylbutadiën und Diphenylbutenin (s. u.) mit Natriumamalgam (A. **342**, 253) oder aus α-Phenylcinnamenylacrylsäurenitril mit Natrium und Alkohol gewonnen wird (B. **28**, 2857).

α,δ-Diphenylbutadiën, *Diphenyldiaethylen* $C_6H_5CH:CH.CH:CHC_6H_5$ ist in den drei theoretisch möglichen stereoisomeren Formen bekannt: α-Form (trans-trans) F. 151°, β-Form (cis-cis) F. 70,5°, γ-Form (cis-trans) ölig. Von diesen ist die α-Form die stabilste, in die die beiden anderen beim Aufbewahren, rasch durch Sonnenlicht übergehen. Man erhält die α-Form

1. durch Erhitzen von α-Phenylcinnamenylacrylsäure (S. 607) oder Dibenzalpropionsäure (S. 607), 2. aus dem Dibromid des Δ^2-Diphenylbutylens mittels Chinolin, 3. in geringer Menge bei der Reduction von Phenylacetylen mit Zinkstaub und Alkohol, 4. durch Einwirkung von Mg auf ω-Bromstyrol (B. **43**, 1232). Die β-Form wird aus dem Diphenyldiacetylen, die γ-Form aus dem Diphenylbutenin (F. 97°) durch Reduction mit Zinkstaub und Alkohol gewonnen (A. **342**, 238). Mit Brom in Chloroform giebt das Diphenylbutadiën ein Dibromid, F. 141°, das auch durch Anlagerung von 2 Mol. HBr an Diphenylbutenin erhalten wird, und wahrscheinlich die Bromatome in 1,4-Stellung enthält (A. **342**, 244). Mit 2 Mol. NO_2 vereinigt es sich ebenfalls unter 1,4-Addition zum **Diphenyldinitrobutylen** $C_6H_5CH(NO_2)$.CH:CH.CH$(NO_2)C_6H_5$, F. 158°, farblose Nadeln, aus dem durch Einwirkung von Alkalien unter Abspaltung von salpetriger Säure **Diphenyl-α-nitrobutadiën** $C_6H_5C(NO_2)$:CH.CH:CHC_6H_5, F. 112°, goldgelbe Säulen, erhalten wird (A. **360**, 299).

Diphenylbutenin C_6H_5CH:CH.C⋮CC_6H_5 tritt ebenfalls in zwei raumisomeren Formen auf, von denen die stabile trans-Form, F. 97°, durch Auflösen von Phenylacetylenkupfer in Eisessig, die labile, flüssige cis-Form, $Kp._{12}$ 188°, durch partielle Reduction des Diphenyldiacetylens mit Zinkstaub und Alkohol erhalten wird. Durch Belichtung oder Spuren von Jod geht die labile Form in die stabile über (A. **342**, 225).

Diphenyldiacetylen C_6H_5C⋮C.C⋮CC_6H_5, F. 88°, wird aus dem Phenylacetylenkupfer $(C_6H_5C⋮C)_2Cu_2$ (S. 392) durch Schütteln mit Luft in ammoniakalischer Lösung oder Einwirkung von Ferridcyankalium gewonnen (A. **342**, 223). *Es ist der Stammkohlenwasserstoff des Indigoblau.* Seine o,o-Dinitroverbindung

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C⋮C\text{——}C⋮C\\NO_2\quad O_2N\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$$

(aus o-Nitrophenylacetylen, S. 392) lagert sich durch conc. SO_4H_2 in das isomere Diisatogen (s. d.) um, welches durch Reduction mit Schwefelammon Indigoblau giebt:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\right\rangle C{:}C\left\langle\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$$

(B. **15**, 53).

Durch Einwirkung von Brom in CS_2-Lösung erhält man ein Dibromid, F. 42°, und ein Tetrabromid, F. 173°; dagegen entsteht durch Bromiren in ätherischer oder essigsaurer Lösung unter Ringschluss Tribromphenylnaphtalin (A. **342**, 229).

α,α,δ-Triphenylbutadiën $(C_6H_5)_2$C:CH.CH:CHC_6H_5, F. 102°, und α,α,β,δ-**Tetraphenylbutadiën** $(C_6H_5)_2C{:}C(C_6H_5)$.CH:CHC_6H_5, F. 147°, entstehen durch Anlagerung von Diphenylketen (S. 580) an Zimmtaldehyd bez. Benzalacetophenon unter CO_2-Abspaltung (B. **42**, 4249).

α,α,δ,δ-**Tetraphenylbutadiën** $(C_6H_5)_2$C:CH.CH.C:C$(C_6H_5)_2$, F. 202°, aus **Tetraphenyltetramethylenglycol** $(C_6H_5)_2C(OH).CH_2.CH_2.C(OH)(C_6H_5)_2$, F. 208°, dem Condensationsproducte von Bernsteinsäureester mit Phenylmagnesiumbromid (C. 1903 I, 967).

Ketone: **Phenaethylbenzylketon**, *1,4-Diphenylbutanon-2* $C_6H_5CH_2CH_2$ $COCH_2C_6H_5$, $Kp._{79}$ 234—238°, entsteht in unreinem Zustande aus Hydrocornicularsäure (S. 609) durch Destillation mit Kali, sowie durch Destillation von phenylessigsaurem und hydrozimmtsaurem Kalk; rein wird es gewonnen durch Reduction von 1,4-**Diphenylbutenon**, *Styrylbenzylketon* C_6H_5CH:CHCO $CH_2C_6H_5$, F. 71°, welches aus Benzaldehyd und Phenylaceton durch alkalische Condensation entsteht (vgl. S. 594 u. M. **22**, 659, 749). **Phenylisocrotonphenon** $C_6H_5CO.CH_2$.CH:CHC_6H_5, F. 93°, wird durch Reduction von

Diphenyl-α-nitrobutadiën (s. o.) mit $SnCl_2$ und HCl erhalten; in Alkalien löst es sich unter Bildung von Salzen des Diphenyloxybutadiëns $C_6H_5C(OH)$: $CH.CH:CHC_6H_5$; mit Benzaldehyd condensirt es sich zum **Dibenzalpropiophenon** $C_6H_5COC(:CHC_6H_5).CH:CHC_6H_5$, F. 117° (B. **40**, 4825). o-**Oxystyrylbenzylketon** $HO[1]C_6H_4CH:CHCOCH_2C_6H_5$, $Kp._{12}$ 217—219°, aus Cumarin (S. 411) mit Benzylmagnesiumchlorid (B. **37**, 498).

Diphenacyl, *Dibenzoylaethan* $C_6H_5CO.CH_2.CH_2.COC_6H_5$, F. 145°, wird aus Phenacylbenzoylessigester (S. 608), durch Ketonspaltung, sowie durch Reduction des Dibenzoylaethylens und der verschiedenen Halogendiphenacyle (s. u). erhalten; es bildet als γ-Diketon leicht *Diphenylfurfuran*, *-thiophen* und *-pyrrol*.

γ-**Chlor-** und γ-**Bromdiphenacyl** $C_6H_5COCHCl.CH_2COC_6H_5$ und C_6H_5CO $CHBr.CH_2COC_6H_5$, F. 141° und F. 139°, entstehen aus Dibenzoylaethylen (s. u.) mit Halogenwasserstoffsäuren, die sie leicht wieder abspalten; mit Jodkalium setzen sie sich zu γ-**Joddiphenacyl** $C_6H_5COCHJ.CH_2COC_6H_5$, F. 121°, um. Isomere Halogendiphenacyle bilden sich bei der Einwirkung von alkohol. Kali auf die Phenacylhaloïde $C_6H_5COCH_2X$ (S. 359); sie zeigen im Gegensatz zu den obigen Verbindungen keine Keton- oder Diketonreactionen und sind ausgezeichnet durch die Leichtigkeit der Addition von Carbonsäurehaloïden (Acetyl-chlorid, -bromid u. s. w.), sowie von Halogenwasserstoffsäuren: sie werden als die verschiedenen stereoisomeren Formen der entsprechenden Diënolformen der Halogendiphenacyle $C_6HC(OH):CX.CH:C(OH)C_6H_5$ betrachtet. Durch Reduction liefern sie Diphenacyl. α- und β-**Chlordiphenacyl**, F. 117° und 155°, α- und β-**Bromdiphenacyl**, F. 129° und 161°, α-, β- und δ-**Joddiphenacyl**, F. 82—83° u. Z., F. 113° u. Z. und F. 150—153° u. Z. — Lässt man Na-Metall auf die aetherische Lösung von Phenacyljodid einwirken, so entsteht: **Tribenzoyltrimethylen** $C_6H_5COCH\langle{}^{CHCOC_6H_5}_{CHCOC_6H_5}$ (B. **36**, 2386, 2425).

Dibenzoylaethylen $C_6H_5COCH:CHCOC_6H_5$, cis-Form, F. 134°, trans-Form, F. 111°, entsteht beim Erhitzen der Dibenzoyläpfelsäure (S. 609) durch $2CO_2$- und H_2O-Abspaltung; die cis-Form wird durch HCl in die trans-Form, letztere durch Belichtung in die cis-Form umgewandelt; die cis-Form reagirt leichter als die trans-Form mit Hydrazin unter Bildung von *Diphenylpyridazin* (s. d.), auch addirt sie leichter wie diese (B. **35**, 168).

Phenacylbenzylketon $C_6H_5.COCH_2COCH_2C_6H_5$, F. 54—56°, aus Phenylessigester und Acetophenon mit Natrium in Aether, ist isomer mit Diphenacyl (B. **34**, 1479).

Desylacetophenon, α,β-*Dibenzoylphenylaethan* $C_6H_5CO.CH(C_6H_5)CH_2CO$ C_6H_5, F. 126°, wird durch Condensation von Benzoïn und Acetophenon durch Cyankalium (B. **23**, R. 636; **26**, 60; C. 1899 II, 1027) gewonnen. Einwirkung von Hydrazin s. B. **29**, R. 171.

Bidesyl, *Dibenzoyldibenzyl* $C_6H_5CO.CH(C_6H_5)CH(C_6H_5)COC_6H_5$, F. 255°, entsteht aus Desoxybenzoïnnatrium mit Jod oder mit Desylbromid (B. **21**, 1355; **25**, 285) neben **Isobidesyl**, F. 161°. Es liefert als 1,4-Diketon *Tetraphenylfurfuran*, das sog. *Lepiden*, und *Tetraphenylpyrrol*.

α,β-**Dibenzoylstyrol**, *Anhydroacetophenonbenzil* $C_6H_5CO.CH:C(C_6H_5)CO$ C_6H_5, F. 129°, aus Benzol und Acetophenon mit alkoholischer Kalilauge, lagert sich durch Erhitzen um in das isomere **Triphenylcrotolacton**, F. 118°, unter *Wanderung einer Phenylgruppe* (C. 1898 II, 100):

$$\underset{\text{Dibenzoylstyrol}}{C_6H_5CO.C(C_6H_5):CHCOC_6H_5} \longrightarrow \underset{\alpha,\alpha,\gamma\text{-Triphenylcrotolacton.}}{\overline{CO.C(C_6H_5)_2.CH:C(O)}C_6H_5}$$

Dibenzoylstilben, *nadelförmiges Oxylepiden* $C_6H_5CO.C(C_6H_5):C(C_6H_5)CO$ C_6H_5, F. 220°, welches durch Oxydation von Lepiden (s. o.) mit Salpetersäure oder von Thionessal (S. 585) mit Kaliumchlorat und Salzsäure entsteht, liefert ebenso durch Erhitzen unter Atomwanderung **Tetraphenylcrotolacton**, *tafelförmiges Oxylepiden*, F. 136°:

$$C_6H_5COC(C_6H_5):C(C_6H_5)COC_6H_5 \longrightarrow COC(C_6H_5)_2.C(C_6H_5:)C(O)C_6H_5$$

Dibenzoylstilben — α,α,β,γ-Tetraphenylcrotolacton.

Durch Reduction wird das Dibenzoylstilben in Bidesyl (s. o.) übergeführt.

Diphenyltetraketon $C_6H_5COCOCOCOC_6H_5(+H_2O)$, F. 87°, ist wasserfrei rot, wasserhaltig gelb gefärbt: es entsteht durch Oxydation aus **Benzoylformoïn** $C_6H_5CO.CO.CH(OH)COC_6H_5$, F. 170°, das sich aus 2 Mol. Phenylglyoxal mit CNK in ähnlicher Weise bildet wie Benzoïn aus Benzaldehyd (S. 589); das Benzoylformoïn wird auch leicht durch Einwirkung von Soda auf Isonitrosoacetophenonacetat $C_6H_5.COCH:NOCOCH_3$ gewonnen. Auf ähnliche Weise sind substituirte Diphenyltetraketone erhalten worden (B. **25**, 3468). Das Diphenyltetraketon ist ein Glied folgender CO-homologen Reihe:

Diphenylketon, Benzophenon $C_6H_5COC_6H_5$ (S. 544).
Diphenyldiketon, Benzil . . $C_6H_5COCOC_6H_5$ (S. 590).
Diphenyltriketon . . . . . $C_6H_5COCOCOC_6H_5$ (S. 603).
Diphenyltetraketon . . . . $C_6H_5COCOCOCOC_6H_5$.

Mit Hydroxylamin liefert es nur ein 1,4-Dioxim $[C_6H_5C(NOH)CO]_2$, F. 176° u. Zers.; das 2,3-Dioxim oder Dibenzoylglyoxim C_6H_5COC $(NOH)C(NOH)COC_6H_5$, F. 108° u. Zers., wird durch Reduction seines Superoxydes gewonnen, welches durch Einwirkung von Salpetersäure auf Acetophenon entsteht: das 2,3-Dioxim liefert mit Hydroxylamin Diphenyltetraketoxim $C_6H_5[C(NOH)]_4C_6H_5$, F. 225° (B. **26**, 528).

Carbonsäuren: Vom Diphenylbutadiën (S. 604) leiten sich ab die beiden Säuren:

α-Phenylcinnamenylacrylsäure, *Cinnamylidenphenylessigsäure* C_6H_5C $(CO_2H):CH.CH:CHC_6H_5$, F. 188°, welche aus Zimmtaldehyd und Phenylessigsäure, und **Dibenzalpropionsäure** $C_6H_5CH:C(COOH).CH:CHC_6H_5$, die aus Benzaldehyd und γ-Phenylisocrotonsäure (S. 408) nach der Perkin'schen Synthese erhalten werden. Diese beiden Diolefincarbonsäuren sind eingehend von Thiele untersucht worden, indem sie für des Letzteren Theorie der conjugirten Doppelbindungen (vgl. S. 42 u. a. O.) geeignetes Material lieferten (A. **306**, 87—246; vgl. indessen B. **37**, 1121).

Die α-Phenylcinnamenylacrylsäure giebt mit Brom ein Dibromid, F. 175° u. Z., das die Br-Atome in 1,4-Stellung enthält, da es mit Alkali *αα-Diphenyldihydrofurfuran* (s. d.) neben einer gebromten Säure liefert. Andrerseits aber geht das Dibromid beim Erhitzen mit Diaethylanilin (durch Umlagerungen) in das Lacton der **Cornicularsäure** $C_6H_5C(COOH):$ $CH.COCH_2C_6H_5$, F. 123°, über, das auch durch Reduction von Vulpinsäure (S. 609) entsteht. Durch Reduction der Phenylcinnamenylacrylsäure entsteht zunächst eine **2,5-Diphenylpentensäure** $C_6H_5CH(COOH)CH:CHCH_2.$ C_6H_5, F. 101°, welche mit Alkali zu der α,β-ungesättigten Säure, mit Eisessig-Schwefelsäure zum Lacton der **Tetrahydrocornicularsäure** C_6H_5CH $(COOH)CH_2.CH(OH)CH_2C_6H_5$ isomerisirt wird; durch Brom wird die 2,5-Diphenylpentensäure in **1,3-Phenylbenzyl-Δ¹-crotolacton** $\underset{CO—O}{C_6H_5C:CH.CH.CH_2.C_6H_5}$ übergeführt, das mit Alkali Hydrocornicularsäure (S. 609) liefert (A. **319**, 211).

Die Dibenzalpropionsäure liefert ebenfalls ein 1,4-Dibromid, das leicht in ein Bromlacton und ein Diolefinlacton: das **Benzalphenylcrotolacton** $\begin{matrix} C_6H_5CH{:}C.CH{:}CC_6H_5 \\ \dot{C}O \quad \dot{O} \end{matrix}$, F. 150°, überführbar ist. Letzteres giebt mit Alkali: α-**Phenacylzimmtsäure** $C_6H_5CH{:}C(COOH)CH_2COC_6H_5$, F. 171°. Durch Reduction giebt das Bromlacton und das Diolefinlacton ein *labiles* (1) Lacton, F. 101°, und ein *stabiles* (2) Lacton, F. 67°, welche mit Alkali beide α-**Phenacylhydrozimmtsäure** (3) liefern (vgl. a. S. 595):

$$\begin{matrix} (1) \quad CO\text{——}O & (3) \quad COOH & (2) \quad CO \quad O \\ C_6H_5CH_2.\dot{C}H.CH{:}\dot{C}C_6H_5 \rightarrow & C_6H_5CH_2\dot{C}HCH_2COC_6H_5 & \leftarrow C_6H_5CH_2\dot{C}{:}CH.\dot{C}HC_6H_5. \end{matrix}$$

Durch Reduction der Dibenzalpropionsäure entsteht: α-**Benzylphenylisocrotonsäure** $C_6H_5.CH_2CH(COOH)CH{:}CHC_6H_5$, F. 124°, welche ausgezeichnet ist durch die Leichtigkeit, mit der sie in Naphtalinderivate (S. 625) übergeht: mit Brom giebt sie unter HBr-Abspaltung *Phenylbromtetrahydronaphtoësäure*.

Von dem Nitril der Cinnamenylphenylacrylsäure leitet sich das p_2-**Diamidodiphenylcyanbutadiën** $NH_2[4]C_6H_4CH{:}CH.CH{:}C(CN)C_6H_4[4]NH_2$, F. 196°, ab, welches ebenso wie Benzidin (S. 531) und p_2-Diamidostilben ein Generator *substantiver Baumwollfarbstoffe* ist (B. **34**, 3109).

Diphenylbutadiënessigsäure $C_6H_5CH{:}CH.CH{:}C(C_6H_5)CH_2COOH$, F. 190°, aus Zimmtaldehyd und Phenylbernsteinsäure, giebt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid *Diphenylphenol* (S. 539) (B. **36**, 1407).

Der Ester der **Benzoylphenacylessigsäure**, *α,β-Dibenzoylpropionsäure* $C_6H_5COCH_2.CH(COC_6H_5)COOR$ entsteht aus Benzoylessigester mit Phenacylbromid (S. 359); er liefert durch Ketonspaltung Diphenacyl (S. 606), durch Säurespaltung Benzoylpropionsäure (S. 379) und Benzoësäure.

Auf eine mit der Dibenzoylpropionsäure isomere **Benzyloxalylphenylessigsäure** $C_6H_5CH_2CO.COCH(C_6H_5)COOH$ ist das sog. **Isooxalyldibenzylketon** (2), F. 240—242°, zu beziehen, welches durch Isomerisation des Oxalyldibenzylketons (1) (S. 18) beim Erhitzen über dessen Schmelzpunkt entsteht (A. **284**, 293):

$$(1)\ \overline{\dot{C}OCH(C_6H_5).COCO\dot{C}}HC_6H_5 \rightarrow \overline{\dot{C}O.CH(C_6H_5)CO.C(\dot{O}}){:}CHC_6H_5\ (2).$$

Durch Alkali wird das Isoxalylbenzylketon, ähnlich wie die CO_2-reichere Pulvinsäure (S. 609), in Dibenzylglycolsäure $(C_6H_5CH_2)_2C(OH)COOH$ umgewandelt.

Dibenzylidenbernsteinsäure $C_6H_5CH{:}C(COOH).C(COOH){:}CHC_6H_5$, F. 201° u. Z., Anhydrid, citronengelbe Krystalle, F. 204°, und **Benzyliden-γ-diphenylitaconsäure** $(C_6H_5)_2C{:}C(COOH).C(COOH){:}CHC_6H_5$, F. 219°, Anhydrid, rote Prismen, F. 218°, werden durch Condensation von Bernsteinsäureester 1. mit 2 Mol. Benzaldehyd, 2. mit Benzophenon und Benzaldehyd durch Natriumaethylat erhalten (B. **37**, 2240). Durch Reduction mit Natriumamalgam gehen sie in ein Gemisch von je zwei cis-transisomeren Diphenyl- bez. Triphenylbutandicarbonsäuren über (B. **37**, 2662). Durch Belichtung wird das Dibenzylidenbernsteinsäureanhydrid unter gleichzeitiger Oxydation in das Anhydrid der 1-Phenylnaphtalin-2,3-dicarbonsäure umgewandelt (B. **40**, 3374):

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5CH{:}C\text{—}CO \\ C_6H_5CH{:}\dot{C}\text{—}CO \end{matrix}\right\rangle O \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH = C.CO \\ C(C_6H_5){:}\dot{C}.CO \end{matrix}\right\rangle O.$$

Dibenzoylbernsteinsäure $\begin{matrix} C_6H_5COCHCO_2H \\ C_6H_5CO\dot{C}HCO_2H \end{matrix}$, ihr Aethylester, F. 129°, entsteht aus Natriumbenzoylessigester mit Jod in ähnlicher Weise wie Di-

acetylbernsteinsäureester aus Acetessigester und liefert durch H_2O-Abspaltung *Diphenylfurfurandicarbonsäureester*. Die Ester der Säure treten in drei Formen auf, von denen die einen labilen, alkalilöslichen wahrscheinlich die »Di-enolform« $C_6H_5C(OH):C(COOH):C(COOH):C(OH)C_6H_5$, die anderen die Syn- und Antimodificationen der Ketoform darstellen (B. **29**, R. 962).

Dibenzoylmaleïnsäureester $\begin{matrix} C_6H_5COCCO_2C_2H_5 \\ C_6H_5CO\ddot{C}CO_2C_2H_5 \end{matrix}$, F. 75°, aus Dinatrium-Dibenzoylbernsteinsäureester mit Jod, wird durch Erhitzen in **Dibenzoylfumarsäureester** $\begin{matrix} C_6H_5COCCO_2C_2H_5 \\ CO_2C_2H_5\ddot{C}COC_6H_5 \end{matrix}$, F. 88°, umgelagert; der maleinoïde Ester condensirt sich leichter als der fumaroïde mit Hydrazin zu *Diphenylpyridazindicarbonsäureester* (s. d.). Die bei der Verseifung der Ester entstehenden Kaliumsalze geben beim Ansäuern ein Hydrat der Dibenzoylaethylendicarbonsäure, die sog. **Dibenzoyläpfelsäure** $\begin{matrix} C_6H_5COC(OH)CO_2H \\ C_6H_5CO\dot{C}HCO_2H \end{matrix}$ (?), welche beim Erhitzen Wasser und $2CO_2$ verliert unter Uebergang in Dibenzoylaethylen (S. 606) (B. **33**, 3784).

Isomer mit Dibenzoylbernsteinsäure ist die **Diphenyloxalyldiessigsäure**, *Diphenylketipinsäure* $COOH.CH(C_6H_5)COCOCH(C_6H_5)COOH$, deren Dinitril, F. 270° u. Z., durch Condensation von Oxalester mit 2 Mol. Benzylcyanid, entsteht. Durch Verseifen mit Salz- oder Schwefelsäure liefert das Nitril nicht die freie Säure, sondern sogleich deren Anhydride, ein Monolacton, **Pulvinsäure** $\overline{OOC.CH(C_6H_5)CO.C}:C(C_6H_5)COOH$, F. 214°, und ein Dilacton $\overline{OOC.C}(C_6H_5):\underline{C.C}:C(C_6H_5)\underline{COO}$. Die Pulvinsäure entsteht auch aus der **Vulpinsäure** $C_{19}H_{14}O_5$, gelbe Prismen, F. 110°, einer im Wolfsmoose und in der Flechte *Cetraria* (*Cornicularia*) *vulpina* enthaltenen Pflanzensäure, durch Kochen mit Kalkwasser; durch Natriumaethylat wird die Pulvinsäure wieder in Salze der Vulpinsäure übergeführt. Die Vulpinsäure ist demnach wahrscheinlich als ein Methylester der Pulvinsäure zu betrachten (B. **27**, R. 869; A. **288**, 14). Die Pulvinsäure geht durch Reduction mit Zinkstaub und Ammoniak über in **Hydrocornicularsäure**, α,δ-*Diphenyllaevulinsäure* $C_6H_5CH_2CO.CH_2CH(C_6H_5)COOH$, F. 134° (vgl. S. 607), welche durch Destillation mit Kalk: Phenaethylbenzylketon (S. 605); durch Erhitzen mit Kalilauge: Toluol und Phenylbernsteinsäure (S. 382) bildet. Beim Kochen mit Alkalien zerfallen Pulvinsäure und Vulpinsäure in $2CO_2$ und Dibenzylglycolsäure; wenn man annimmt, dass sich dabei zunächst Diphenylketipinsäure bildet, ist diese Reaction, abgesehen von der CO_2-Abspaltung, ein Analogon der Benzilsäureumlagerung (S. 590):

$$\begin{matrix} C_6H_5CH(COOH).CO \\ C_6H_5CH(COOH).\dot{C}O \end{matrix} \xrightarrow[-2CO_2]{+H_2O} \begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C(OH)COOH.$$

Isomer mit der Dibenzoylbernsteinsäure ist ferner auch die **Aethandibenzoyl-o₂-dicarbonsäure** $COOH.C_6H_4CO.CH_2.CH_2COC_6H_4.COOH$, F. 166°, welche durch Kochen mit Alkalien aus dem entsprechenden Dilacton, dem **Aethindiphtalyl** $\overline{OOC.C_6H_4C}:CH.CH:\overline{C.C_6H_4.COO}$ gewonnen wird. Aethindiphtalyl entsteht durch Condensation von 2 Mol. Phtalsäureanhydrid mit Bernsteinsäure unter Abspaltung von $2CO_2$ (B. **17**, 2770). Durch Natriumalkoholat wird es in ein *Naphtacen*derivat (S. 621) umgelagert.

F. ω,ω-Diphenylpentangruppe: γ-Diphenylmethylen-α,ε-diphenylpentadiën $(C_6H_5CH:CH)_2:C:C(C_6H_5)_2$, schwefelgelbe Nadeln, F. 174°, aus Diphenylketen (S. 580) und Dibenzalaceton (B. **41**, 1493).

Ketone: 1. Diolefinketone dieser Gruppe erhält man allgemein durch Condensation von Benzaldehyden (2 Mol.) mit Ketonen (1 Mol.), welche die Gruppe — CH_2COCH_2 — enthalten:

$$2C_6H_5CHO + CH_3COCH_3 = C_6H_5.CH:CHCOCH:CHC_6H_5 + 2H_2O.$$

Dibenzylidenaceton, *Dibenzalaceton* $C_6H_5CH:CH.COCH:CHC_6H_5$, gelbe Nadeln, F. 112°; Oxim, F. 143°, giebt durch Einwirkung eines zweiten Mol. Hydroxylamin 2 isomere Hydroxylaminooxime $C_6H_5CH:CHC(NOH)CH_2.CH(NHOH)C_6H_5$, F. 165° und 201° (C. 1900 I, 336).

Das Dibenzalaceton liefert mit HCl ausser den normalen farblosen Additionsproducten ein gelb gefärbtes, labiles Monochlorhydrat, das in Lösung zum Teil wieder in seine Componenten zerfällt, und sich mit einem zweiten Mol. HCl oder Metallsalzen wie $FeCl_3$, $HgCl_2$ zu intensiv rotgefärbten Doppelverbindungen vereinigt (B. **37**, 3277, 3364).

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und conc. Schwefelsäure wird Dibenzalaceton unter H_2O-Aufnahme in Diphenylcyclopentenolon $\begin{matrix} C_6H_5CH-CH_2 \\ C_6H_5\dot{C}=C(OH) \end{matrix}\!\!>\!CO$, F. 176°, umgewandelt (B. **37**, 1133).

Das durch Einwirkung von PCl_5 auf Dibenzalaceton in Benzollösung entstehende **Dibenzalacetondichlorid,** *Dicinnamenyldichlormethan* $(C_6H_5CH:CH)_2CCl_2$, F. 77°, weist in seinen Eigenschaften und Umwandlungen weitgehende Analogie mit dem Triphenylchlormethan auf. Es löst sich in conc. SO_4H_2 mit violetter Farbe und liefert mit Metallsalzen wie $HgCl_2$, $SnCl_4$ etc. ebenso gefärbte Doppelverbindungen. Seine violettrote Lösung in SO_2 leitet den electrischen Strom. Das eine der beiden Chloratome ist auffallend locker gebunden und kann leicht durch andere Gruppen wie OH, OCH_3 etc. ausgetauscht werden. Das durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd entstehende, sehr beständige **Dicinnamenylchlorcarbinol** $(C_6H_5CH:CH)_2C(OH)Cl$, F. 56°, gleicht dem Triphenylcarbinol. Es löst sich wie dieses intensiv gefärbt in conc. SO_4H_2, ist ausserordentlich leicht esterificirbar, Methylaether, F. 55°, und wird durch gasförmige HCl leicht wieder in das Dichlorid, durch HBr in ein Chlorobromid verwandelt, in dem sich hauptsächlich das Bromatom als reactionsfähig erweist. Die Ursache dieser Erscheinung ist in der besonders starken Valenzbeanspruchung durch die Cinnamenylgruppe zu suchen (vgl. S. 599), die diejenige der Phenylgruppe noch übertrifft, da in dem Benzophenonchlorid $C_6H_5CCl_2C_6H_5$ (S. 545) eine Lockerung eines Chloratoms nicht zu beobachten ist, während bereits das Dichlorid des Benzylidenacetophenons $C_6H_5CH:CH.CCl_2C_6H_5$ (S. 601) ähnliche Erscheinungen aufweist (B. **39**, 2977; **40**, 2689; A. **370**, 315).

Benzalbenzylaceton $C_6H_5CH:CHCOCH_2CH_2C_6H_5$, F. 53°, aus Benzaldehyd und Benzylaceton mit Natronlauge, wird durch Na-amalgam zu **Dibenzylaceton** $(C_6H_5CH_2CH_2)_2CO$, Kp.$_{180}$ 280—285°, reducirt (A. **330**, 185). p_2-**Dinitrodibenzylaceton** s. B. **37**, 1993.

o-**Oxydibenzalaceton,** gelbe Blättchen, F. 139° (B. **31**, 728).

o_2-**Dioxydibenzalaceton,** o-Dicumarketon, F. 160°, p_2-**Dioxydibenzalaceton,** F. 238°, orangegelbe Krystalle, labile Mod.: dunkelgrüne Blättchen (B. **36**, 129). **Dibenzaldiaethylketon,** F. 122° (B. **31**, 1886).

Cinnamylidenacetophenon $C_6H_5CH:CH.CH:CHCOC_6H_5$, F. 103°, aus Zimmtaldehyd und Acetophenon; sein Oxim, F. 131°, wird durch Erhitzen zu $\alpha\alpha_1$-Diphenylpyridin condensirt (B. **28**, 1730; Homologe vgl. B. **35**, 1065).

Dibenzoylpropan $CH_2(CH_2COC_6H_5)_2$, F. 67°, entsteht aus Glutarylchlorid, Benzol und $AlCl_3$, sowie durch Spaltung des $\alpha\alpha_1$-Dibenzoylglutarsäureesters, den man aus Benzoylessigester mit CH_2J_2 oder Formaldehyd

erhält. **Dibenzoyldiphenylpropan** $CH_2[CH(C_6H_5)COC_6H_5]_2$, F. 146°, aus Formaldehyd und Desoxybenzoïn. Durch Reduction dieser 1,5-Diketone erhält man cyclische Pinakone der Pentamethylengruppe (S. 16) (B. **24**, R. 323; A. **302**, 215, 223).

1,5-Diketone dieser Gruppe werden auch durch Condensation von Benzaldehyden (1 Mol.) mit Acetophenonen (2 Mol.) mittelst Natronlauge erhalten: **Benzylidendiacetophenon** $C_6H_5CH(CH_2COC_6H_5)_2$, F. 85° (A. **302**, 236), **o-Oxybenzylidendiacetophenon** $(OH)[2]C_6H_4CH(CH_2COC_6H_5)_2$, F. 131°; unter anderen Bedingungen werden durch Condensation von 2 Mol. Benzaldehyd mit 3 Mol. Acetophenon zwei isomere **Dibenzylidentriacetophenone** $(C_6H_5CH)_2(CH_2COC_6H_5)_3$, F. 198° und 256°, erhalten.

Benzamaron, *Benzylidenbisdesoxybenzoïn* $C_6H_5CH[CH(C_6H_5)COC_6H_5]_2$, zwei Modificationen, F. 219° und 180°, werden durch Condensation von Benzaldehyd mit Desoxybenzoïn, sowie durch Anlagerung von Desoxybenzoïn an Benzylidendesoxybenzoïn (S. 602) mittelst Natriumaethylat erhalten. In ähnlicher Weise lagert sich das Desoxybenzoïn auch an die ungesättigten Bindungen anderer Olefinderivate, wie α-Phenylzimmtsäurenitril, Benzalacetessigester, Benzalbenzoylbrenztraubensäureester u. a. an (B. **25**, 1087). Durch Spaltung mit Natriumaethylat entsteht aus Benzamaron das Na-salz der sog. Amarsäure $C_{23}H_{20}O_3$, mit Natriumisobutylat: Dimethylamarsäure $C_{25}H_{26}O_3$ (A. **275**, 50). Durch trockene Destillation wird das Benzamaron gespalten in Desoxybenzoïn und Benzylidendesoxybenzoïn. Mit Hydroxylamin liefert es glatt *Pentaphenylpyridin* (s. d.).

Carboxylderivate der ω,ω-Diphenylpentangruppe: **Styrylphenacylpropionsäure** $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5CH:CH}{C_6H_5CO.CH_2}\rangle CHCH_2COOH$, F. 125°, aus dem Condensationsproducte von Cinnamylidenacetophenon (s. oben) mit Malonester durch Verseifung und CO_2-Abspaltung, giebt durch Oxydation Phenacylbernsteinsäure $C_6H_5COCH_2CH(COOH).CH_2COOH$ (C. 1903 II, 944).

Diphenacylessigsäure $(C_6H_5COCH_2)_2CHCO_2H$, F. 133°, wird aus **Diphenacylmalonsäureester** $(C_6H_5COCH_2)_2C(CO_2R)_2$ oder **Diphenacylacetessigester** $(C_6H_5COCH_2)_2C(COCH_3)COOC_2H_5$, F. 83°, den Einwirkungsproducten von Phenacylbromid auf Malonsäureester und Acetessigester, gewonnen (B. **22**, 3225); sie entsteht ferner durch alkalische Condensation von Acetophenon mit Glyoxylsäure, sowie durch Einwirkung kalter Natronlauge auf Benzoylacrylsäure (S. 420), wobei letztere zunächst in Acetophenon und Glyoxylsäure zerfällt (C. 1909 II, 125). Die Diphenacylessigsäure bildet als ε-Diketon mit Ammoniak ein *Pyridin*derivat (B. **29**, 798).

Dibenzylacetondicarbonsäureester $C_6H_5CH_2CH(CO_2R)COCH(CO_2R)CH_2C_6H_5$ entsteht beim Benzyliren von Acetondicarbonsäureester (Bd. I) neben dem monobenzylirten und tribenzylirten Product (B. **34**, 1996).

Acetondiphtalid $CO[CH_2\overline{CHC_6H_4[2]COO}]_2$, F. 137°, aus Phtalaldehydsäure und Aceton neben Acetonylmonophtalid (S. 386) (C. 1898 II, 980).

Benzylidenbisbenzoylessigester $C_6H_5CH[CH(CO_2R)COC_6H_5]_2$ aus Benzalbenzoylessigester mit Benzoylessigester, wird durch alkoholisches Natriumaethylat leicht wieder in diese Componenten gespalten (B. **33**, 3183).

G. ω,ω-Diphenylhexangruppe und höhere Homologe: **1,6-Diphenylhexadiën** $C_6H_5CH:CH.CH_2.CH_2.CH:CHC_6H_5$, F. 82°, entsteht neben einem isomeren flüssigen Kohlenwasserstoff durch Einwirkung von Mg auf Cinnamylchlorid $C_6H_5CH:CHCH_2Cl$ (B. **43**, 172). **Tetraphenylhexatriën** $C_6H_5CH:CH.CH:CH.C(C_6H_5):C(C_6H_5)_2$, gelbe Prismen, F. 159°, aus Diphenylketen (S. 580) und Cinnamylidenacetophenon (B. **42**, 4249). **Hydrocinnamoïn**

$C_6H_5CH:CH.CH(OH).CH(OH).CH:CHC_6H_5$, F. 154°, erhält man neben anderen Producten durch Reduction von Zimmtaldehyd mit Kupfer-Zink in Alkohol (B. **32**, 1296). **Dibenzoyldiphenylbutadiën** $\begin{matrix}C_6H_5COCH:CC_6H_5\\ C_6H_5COCH:CC_6H_5\end{matrix}$ (?), F. 192°, aus Benzil und Acetophenon, lässt sich durch Reduction in Tetraphenylbenzol (S. 539) und Derivate desselben überführen (A. **302**, 195). **Oxalyldiacetophenon** $C_6H_5COCH_2COCOCH_2COC_6H_5$, F. 180°, entsteht durch Condensation von 2 Mol. Acetophenon und Oxalester mit Natriumalkoholat. Ueber Reductionsproducte dieses Tetraketons s. B. **28**, 1206.

ω,ω-Diphenyldiketohexan $(C_6H_5COCH_2CH_2)_2$, **Diphenyldiketooctan** $(C_6H_5COCH_2CH_2CH_2)_2$ und **Diphenyldiketononan** $(C_6H_5COCH_2CH_2CH_2)_2CH_2$ werden aus den Chloriden der Adipinsäure, Sebacinsäure und Azelaïnsäure mit Benzol und $AlCl_3$ erhalten (B. **29**, R. 1157). Von einem ω,ω-Diphenylheptan leitet sich das **Cinnamylidenbenzylidenaceton** $C_6H_5CH:CH.CH:CHCO CH:CHC_6H_5$, F. 106°, ab, das aus Cinnamylidenaceton mit Benzaldehyd entsteht (B. **29**, 615). **Diphenyldibutadiën**, *Diphenyloktatetren* $C_6H_5CH:CH.CH:CH.CH:CH.CH:CHC_6H_5$, F. 225° u. Z., goldgelbe Blättchen, entsteht neben **Dicinnamylidenbernsteinsäureanhydrid** $\begin{matrix}C_6H_5CH:CH.CH:CCO\\ C_6H_5CH:CH.CH:CCO\end{matrix}\!\!>\!O$, F. 215°, zinnoberrote Nadeln, durch Condensation von Zimmtaldehyd mit bernsteinsaurem Natron durch Essigsäureanhydrid (A. **331**, 165). Ein stereoisomeres (?) weisses Diphenyloktatetren, F. 124°, wird aus Zimmtaldehyd, Bernsteinsäureester und Natriumaethylat neben anderen Producten erhalten (B. **34**, 2190). Durch Belichtung wird der gelbe Kohlenwasserstoff in den weissen umgelagert (B. **42**, 565).

B. Condensirte Kerne.

Die im folgenden Abschnitt zu behandelnden condensirten Kerne sind dadurch gekennzeichnet, dass in ihnen je zwei benachbarte C-Atome eines Benzolkerns noch an der Bildung anderer carbocyclischer Ringe teilnehmen.

Substanzen, denen bicyclische Formeln zugeschrieben werden, haben wir in den früheren Kapiteln schon des öfteren angetroffen, vgl. *Bicyclopentane* (S. 22), *bicyclisches Keton* aus Hexahydroisohomophtalsäure (S. 458), ferner die Terpene und Terpenketone *Caron* (S. 493), *Thujon* (S. 491), *Pinen* (S. 495), *Camphen* (S. 501), *Tricyclen* (S. 504), *Campher* (S. 509), *Fenchon* (S. 524) u. a. Es ist hervorzuheben, dass die Fähigkeit zur Bildung bicyclischer Combinationen bei den hydroaromatischen Substanzen gegenüber den eigentlichen Benzolderivaten, wahrscheinlich in Folge der Aenderung der räumlichen Anordnung der C-Atome, eine mannigfaltigere, nicht bloss auf die 1,2-Stellung beschränkte ist.

Das dem Caron (S. 493) zu Grunde liegende bicyclische System

```
4  5  6
C—C—C
|     | >C 7
C—C—C
3  2  1
```

das einen condensirten Benzol-Trimethylenring darstellt, und dessen hypothetische Wasserstoffverbindung **Norcaran** genannt wird (vgl. S. 493), ist auf einem allgemeiner anwendbaren synthetischen Wege zugänglich ge-

worden, nämlich durch Erhitzen von Diazoessigester (s. Bd. I) mit Benzol oder Benzolderivaten (Buchner, B. **33**, 3453; **34**, 982; **36**, 3502; **37**, 931):

$$\begin{array}{l}CH{=}CH{-}CH\\ |\qquad\qquad\; \|\\ CH{=}CH{-}CH\end{array} + \begin{array}{l}N\\ \|\\ N\end{array}\!\!>\!CHCO_2C_2H_5 = \begin{array}{l}CH{=}CH{-}CH\\ |\qquad\qquad\; |\\ CH{=}CH{-}CH\end{array}\!\!>\!CHCO_2C_2H_5 + N_2.$$

$\Delta^{2,4}$-Norcaradiën-7-carbonsäureaethylester, *Pseudophenylessigester* C_6H_6:$CHCO_2C_2H_5$ entsteht aus Benzol und Diazoessigester durch Erhitzen unter Druck auf 135—140°; der rohe Ester, Kp.$_{12}$ 108°, unter teilweiser Umwandlung in β-Cycloheptatriëncarbonsäureester, giebt mit conc. Schwefelsäure eine kirschrote, in indigoblau übergehende Färbung; mit Ammoniak entsteht das krystallinische Amid, F. 141°, welches durch Verseifen mit Schwefelsäure die ölige, freie Säure liefert. Diese giebt mit Brom ein Dibromid, F. 160° u. Z., und ein Tetrabromid, F. 235° u. Z. Die Oxydation mit Permanganat ist complicirt: es entsteht Benzoësäure, o- und p-Phtalsäure und Trimethylentricarbonsäure (S. 9) (*Sprengung des Benzolrings*). Durch Erhitzen unter Druck wird der Ester in β-Cycloheptatriëncarbonsäureester (S. 24) umgelagert, durch Kochen des Esters oder Amids mit Alkalien entsteht α-Cycloheptatriëncarbonsäure (*Sprengung des Trimethylenringes zwischen 1 und 6*). Durch Behandlung mit conc. Schwefelsäure wird das Amid in Phenylacetamid $C_6H_5.CH_2CONH_2$ umgelagert *Sprengung des Trimethylenringes zwischen 1 und 7*).

$\Delta^{2,4}$-3-Methylnorcaradiëncarbonsäureester, *Pseudotolylessigester* $CH_3.C_6H_5$:$CHCO_2C_2H_5$, Kp.$_{12}$ 122—126°, aus Toluol und Diazoessigester, Amid, F. 131°, giebt beim Kochen mit 30 pctger Schwefelsäure p-Tolylessigsäure, durch längeres Schütteln mit Ammoniak Methylcycloheptatriëncarbonsäureester, F. 108°.

3,5-Dimethylnorcaradiëncarbonsäureester, *Pseudoxylylessigester* $(CH_3)_2C_6H_4$:$CHCO_2C_2H_5$, Kp.$_{10}$ 125—135°, aus m-Xylol und Diazoessigester, Amid, F. 142°, giebt mit SO_4H_2 2,4-Dimethylphenylessigsäure (A. **258**, 1).

1,7-Norcarandicarbonsäureester $CO_2C_2H_5.C_6H_9$:$CHCO_2C_2H_5$, Kp.$_{18}$ 160°, aus Δ^1-Tetrahydrobenzoësäureester (S. 451) mit Diazoessigester; die Säure, F. 153°, giebt ein Anhydrid, F. 87°.

Benznorcaradiëncarbonsäureester $\begin{array}{l}C_6H_4{-}{-}CH\\ |\qquad\qquad |\\ CH{=}CH{-}CH\end{array}\!\!>\!CHCO_2C_2H_5$, Kp.$_{11}$ 163° bis 164°, aus Naphtalin (S. 622) mit Diazoessigester; Säure, F. 166°, Amid, F. 217°, giebt durch Oxydation Carboxyphenyltrimethylendicarbonsäure $\begin{array}{l}CO_2H.C_6H_4CH\\ \quad CO_2H.CH\end{array}\!\!>\!CHCO_2H$, die weiter zu Trimethylentricarbonsäure abgebaut worden ist.

Im Anschluss hieran seien einige Substanzen erwähnt, welche sich von einem condensirten Benzol- und Heptamethylenringe, dem **Benzocycloheptan**, ableiten: **Benzocycloheptanon** $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2.CH_2\\ [2]CO\,.\,CH_2\end{cases}\!\!>\!CH_2$, Kp. 270°, entsteht durch Condensation von δ-Phenylvaleriansäurechlorid mittelst $AlCl_3$; sein Oxim, F. 109°, giebt durch Reduction Benzo-α-aminocycloheptan, dessen Chlorhydrat beim Erhitzen in NH_4Cl und **Benzocyclohepten** $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2{-}CH_2\\ [2]CH{=}CH\end{cases}\!\!>\!CH_2$, Kp. 234°, zerfällt; letzteres wird durch Oxydation zu o-Phenylenbuttercarbonsäure (S. 352) aufgespalten (C. 1903 I, 586, 882). **Benzocycloheptadion** $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.CH_2\\ [2]CO.CH_2\end{cases}\!\!>\!CH_2$, F. 46°, wird gewonnen durch Ketonspaltung des **Phtalylglutarsäureesters** $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.CH(CO_2R)\\ [2]CO.CH(CO_2R)\end{cases}\!\!>\!CH_2$,

welcher durch Condensation von Phtalsäureester und Glutarsäureester mittelst Natriumalkoholat dargestellt wird (B. **32**, 2227).

Benzocycloheptadiënon $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH:CH \\ [2]CH:CH\end{matrix}\right\rangle CO$, F. 67°, entsteht aus seiner Dicarbonsäure, F. 210°, deren Diaethylester, F. 95°, durch Condensation von o-Phtalaldehyd mit Acetondicarbonsäureester mittelst Diaethylamin gebildet wird. *Homologe des Benzocycloheptadiënons* entstehen durch Condensation von o-Phtalaldehyd mit Methylaethylketon, Diaethylketon, Dibenzylketon etc. neben *Acylhydrindonen* (S. 617). Durch Natrium und Alkohol werden sie zu den entsprechenden *Benzocycloheptanolen* reducirt (A. **377**, 1).

Wichtiger sind Combinationen von Benzolkernen mit fünfgliedrigen Kernen und von Benzolkernen miteinander, z. B.:

```
     CH                 CH      CH              CH  CH
   //  \              //  \    /  \\          //  \ /  \\
 HC     C    CH     HC     C——C     CH      HC     C     CH
 |      ||   ||     |      ||  ||    |      |      ||    |
 HC     C    CH     HC     C   C     CH     HC     C     CH
   \\  / \  /         \\  / \ / \  //         \\  / \  //
     CH   CH2           CH  CH2 CH              CH    CH
    Inden              Fluoren                Naphtalin
```

```
                                                  CH  CH  CH
    CH=HC           CH=HC                       /  \ / | \ /  \
HC<       >C     C<       >CH                 HC    C  |  C    CH
   CH  —C<         >C   HC                    |     || |  ||   |
          CH=HC                               HC    C  |  C    CH
                                                \\ / \ | / \ //
                                                  CH  CH  CH
         Phenanthren                               Anthracen.
```

Obgleich diese condensirten Kerne im allgemeinen noch den aromatischen Character tragen, weisen sie ihrer eigentümlichen Structur gemäss in ihrem Verhalten eine Reihe feinerer Abweichungen von den eigentlichen Benzolabkömmlingen auf (vgl. Naphtalin). Durch geeignete Oxydation werden sie schliesslich, wie die Benzolhomologen, in Benzolcarbonsäuren übergeführt. Die Grundkohlenwasserstoffe der hierher gehörigen Gruppen finden sich meist gleich dem Benzol im Steinkohlenteer und werden daraus in grösserer oder geringerer Menge gewonnen. Technisch wichtig sind: das Naphtalin und besonders das Anthracen, der Grundkohlenwasserstoff des Alizarins.

1. Inden- und Hydrindengruppe.

Inden $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}\overset{\gamma}{CH} \\ \underset{\alpha}{CH_2}\end{matrix}\right\rangle CH\ \beta$ $\qquad$ $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2 \\ CH_2\end{matrix}\right\rangle CH_2$ Hydrinden.

Das Inden hat seinen Namen von der Structurähnlichkeit mit dem schon länger bekannten Indol (s. d.), dessen Formel man durch Ersatz der Methylengruppe des Indens durch NH erhält.

Inden C_9H_8, F. −2°, Kp. 182,3°, D_{15} 1,0002, $n_D^{18°}$ = 1,5773, findet sich neben Cumaron (s. d.), dem es in seinem Verhalten sehr ähnlich ist (B. **28**, 114), in der von 175—185° kochenden Fraction des Steinkohlenteers, aus der es mittelst seines, beim Erhitzen mit Natrium oder Natriumamid ent-

stehenden Natriumsalzes gewonnen wird (B. **42**, 569, 572). Auch in den durch Abkühlung des Leuchtgases erhaltenen Condensationsproducten sind erhebliche Mengen Inden enthalten (B. **28**, 1331). Es ist ausserdem aus der synthetischen Hydrindencarbonsäure (S. 618) durch Destillation des Kalksalzes erhalten worden (B. **27**, R. 465), und am bequemsten stellt man es durch Erhitzen von α-Hydrindaminchlorhydrat (S. 619) dar (C. 1900 I, 770). Inden absorbirt Luftsauerstoff und polymerisirt sich beim Stehen, Erhitzen oder Behandeln mit conc. Schwefelsäure zu Indenharz, aus dem durch Destillation Inden z. T. wiedergewonnen wird, z. T. scheint es in *Truxen* (vgl. S. 619) und Hydrinden (S. 618) zu zerfallen (B. **33**, 2257; **36**, 640). Mit Chlor und Brom vereinigt sich Inden zu Dibrom- und Dichlorhydrinden; analog den Terpenen (S. 466) verbindet es sich mit NOCl und N_2O_3 zum **Indennitrosochlorid** und **Indennitrosit**, α-F. 108° u. Z., β-F. 137° (B. **28**, 1331). Durch Behandlung mit Na und Alkohol wird Inden zu Hydrinden reducirt. Durch Glühhitze vereinigen sich 2 Mol. Inden unter Austritt von 4 H-Atomen zu Chrysen (S. 663).

Die Wasserstoffatome der CH_2-Gruppe weisen im Inden eine ähnliche Reactionsfähigkeit auf, wie im Cyclopentadiën (S. 15), als dessen Benzoverbindung das Inden aufgefasst werden kann. Die Bildung eines Natriumsalzes beim Erhitzen mit Natrium oder Natriumamid wurde bereits erwähnt. Mit Oxalester vereinigt es sich unter Mitwirkung von Natriumaethylat zum Indenoxalester (S. 617). Mit Aldehyden erhält man durch alkalische Condensation intensiv gefärbte Kohlenwasserstoffe, Abkömmlinge des Benzofulvens $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C{=\!=}CH_2\\CH\end{matrix}\right\rangle CH$ (s. S. 15). Durch Erhitzen mit Halogenalkylen und Aetzalkali entstehen mono- und dialkylirte Indene. Auffallend ist es, dass das durch Reduction des Benzylidenindens (s. u.) mit Aluminiumamalgam gewonnene Benzylinden, das auf Grund seiner Condensationsfähigkeit mit Benzaldehyd als γ-Benzylinden $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C{=\!=}CH_2C_6H_5\\CH_2\end{matrix}\right\rangle CH$ angesehen werden muss, mit dem durch Benzylirung des Indens entstehenden α-Benzylinden $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH{=}CH\\CH{-}CH_2C_6H_5\end{matrix}\right.$ identisch ist. *Eine Isomerie zwischen α- und γ-Alkylindenen existirt demnach nicht*, was man durch Annahme einer sog. oscillirenden oder fliessenden Doppelbindung im Inden zu erklären versucht (vgl. Bd. I. 11. Aufl. S. 48) (A. **347**, 249).

Mit Benzaldehyd vereinigt sich das Inden zunächst aldolartig zum Oxybenzylinden $C_9H_7.CH(OH)C_6H_5$, das z. T. unter Abspaltung von Wasser in das **Benzylideninden** $C_9H_6{:}CHC_6H_5$, F. 88°, gelbe Blättchen, übergeht, z. T. sich mit einem zweiten Mol. Benzaldehyd zum **Oxybenzylbenzylideninden** $C_9H_5.CH(OH)C_6H_5({:}CHC_6H_5)$, F. 135°, gelbe Krystalle, verbindet. **Cinnamylideninden** $C_9H_6{:}CH.CH{:}CHC_6H_5$, F. 190°, gelbrote Nadeln.

Bz.-Brominden $C_6H_3Br(C_3H_4)$, Kp. 243°, entsteht aus Hydrinden mit Brom (B. **26**, 2251) und giebt durch Oxydation Bromphtalsäure.

Derivate des Indens entstehen synthetisch nach folgenden, zum Teil an die Synthesen von Cyclopentanen erinnernden Methoden:

1. Benzolderivate mit der Gruppe $C_6H_5.C.C.CO$ condensiren sich durch Wasserabspaltung zu Indenderivaten:

a) Nitro-α-alkylzimmtaldehyde geben durch Reduction Amido-β-alkylindene (B. **22**, 1830):

$$NO_2.C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OCH\\CH{=}\end{matrix}\right\rangle C.CH_3 \longrightarrow NH_2.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CH\\CH_2\end{matrix}\right\rangle C.CH_3$$

Nitro-α-methylzimmtaldehyd — Amido-β-methylinden.

Aehnlich liefern Benzylaceton und Benzylacetessigester beim Erwärmen mit Schwefelsäure γ-Methylinden und γ-Methylinden-β-carbonsäure (B. **20**, 1574; A. **247**, 157):

$$C_6H_5\begin{matrix}OC-CH_3\\ CH_2 \end{matrix}CH_2 \rightarrow C_6H_4\begin{matrix}C=CH_3\\ CH_2 \end{matrix}CH; \quad C_6H_5\begin{matrix}OC-CH_3\\ CH_2 \end{matrix}CH.CO_2H \rightarrow C_6H_4\begin{matrix}C=CH_3\\ CH_2 \end{matrix}C.CO_2H$$

Benzylaceton γ-Methylinden Benzylacetessigsäure Methylindencarbonsre.

b) Substituirte Zimmtsäuren geben beim Behandeln mit heisser Schwefelsäure oder P_2O_5 (C. 1900 II, 1276) Indonderivate; ebenso liefern halogen- und nitrosubstituirte, sowie im Kern und in der Seitenkette alkylirte Hydrozimmtsäuren Dihydroindone; Zimmtsäure und Hydrozimmtsäure selber reagiren ebensowenig wie der Zimmtaldehyd (A. **247**, 140; B. **25**, 2095, 2129; **31**, 2095):

$$C_6H_5\begin{matrix}HOCO\\ CBr= \end{matrix}CBr \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix}CO\\ CBr \end{matrix}CBr;$$

Dibromzimmtsäure Dibromindon.

$$C_6H_5\begin{matrix}HOCO\\ CH_2- \end{matrix}CH.C_6H_5 \rightarrow C_6H_4\begin{matrix}CO\\ CH_2 \end{matrix}CH.C_6H_5$$

α-Phenylhydrozimmtsäure β-Phenylhydrindon.

2. Derivate des Hydrindens sind, in analoger Weise wie die Tetra- und Pentamethylenderivate (S. 5), durch Einwirkung von Xylylenhalogeniden auf Malonsäureester und Acetessigester mit Natriumalkoholat erhalten worden (B. **17**, 125; **18**, 378):

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2Br\\ CH_2Br \end{matrix} + Na_2C\begin{matrix}CO_2R\\ CO_2R \end{matrix} \rightarrow C_6H_4\begin{matrix}CH_2\\ CH_2 \end{matrix}C(CO_2R)_2.$$

3a. Der Oxalestercondensation zu Pentamethylenderivaten (S. 5) entspricht die Bildung von α,γ-Diketohydrindenen aus o-Phtalsäureester mit Fettsäureestern oder mit Ketonen (A. **252**, 72; B. **27**, 104, R. 19):

$$C_6H_4\begin{matrix}COOR\\ COOR \end{matrix} + H_3C.CO_2R \rightarrow C_6H_4\begin{matrix}CO\\ CO \end{matrix}CH.CO_2R.$$

3b. Die aus Phtalsäureanhydrid mit Fettsäuren gewonnenen Phtalidverbindungen (S. 345, 423) der Formel $C_6H_4\begin{matrix}C=CHR\\ CO \end{matrix}O$ werden durch Natriumalkoholate in die Natriumverbindungen der isomeren Diketohydrindene umgewandelt (B. **26**, 954, 2576; **39**, 2202):

$$C_6H_4\begin{matrix}C=CHR\\ CO \end{matrix}O \rightarrow C_6H_4\begin{matrix}CO\\ CO \end{matrix}CHR.$$

4a. Der cyclischen Ketonbildung von Dicarbonsäuren der Adipinsäurereihe (S. 6) entspricht die Bildung von Hydrindonen durch Destillation der Salze von o-Phenylendiessigsäure und o-Hydrozimmtcarbonsäure (B. **26**, 222, R. 708):

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2.COOH\\ CH_2.COOH \end{matrix} \rightarrow C_6H_4\begin{matrix}CH_2\\ CH_2 \end{matrix}CO; \quad C_6H_4\begin{matrix}CH_2CH_2COOH\\ COOH \end{matrix} \rightarrow C_6H_4\begin{matrix}CH_2\\ CO \end{matrix}CH_2.$$

4b. Der cyclischen Acetessigestercondensation (S. 4) analog entstehen Hydrindoncarbonsäureester durch Einwirkung von Natrium oder Natriumalkoholat auf die Ester der o-Phenylendiessigsäure oder o-Hydrozimmtcarbonsäure:

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2.CH_2COOR\\ COOR \end{matrix} \rightarrow C_6H_4\begin{matrix}CH_2\\ CO \end{matrix}CH.COOR.$$

In ähnlicher Weise erhält man aus dem o-Phenylendiacetonitril mittels Natriumalkoholat α-Cyan-β-iminohydrinden (vgl. S. 21) (C. 1908 I, 1274):

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2CN\\CH_2CN\end{matrix}\right. \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2 & C{=}NH\\CH & CN\end{matrix}\right. .$$

5. Hydrindonderivate entstehen durch alkalische Condensation von o-Phtalaldehyd (S. 336) mit Methylketonen und Methylketoncarbonsäuren (A. **347**, 112; **369**, 287):

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CHO\\CHO\end{matrix}\right. + CH_3COCH_3 \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CH_2\end{matrix}\right\rangle CH.COCH_3.$$

6. Sehr bemerkenswert ist die Bildung von Indenderivaten aus Naphtalinderivaten, wobei ein sechsgliedriger Benzolring in einen fünfgliedrigen Ring umgewandelt wird, ebenso wie aus Benzolderivaten Pentamethylenderivate (S. 46) und aus Phenanthrenchinon u. ä. Fluorenderivate (S. 669) gebildet werden. Diese Umwandlungen erfolgen bei der Einwirkung von Chlor oder unterchloriger Säure auf Naphtole, Naphtochinone, Amidonaphtole u. s. w. (vgl. S. 628). Hierbei entstehen zunächst Ketoderivate des Hydronaphtalins mit der Gruppe CO.CO oder $CO.CCl_2$, welche die Spaltung erleiden (B. **20**, 2890; **21**, 2719). So entsteht aus Dichlor-β-naphtochinon Dichloroxyindencarbonsäure (Benzilsäureumlagerung):

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO{-}CO\\CCl{=}CCl\end{matrix}\right. \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(OH).CO_2H\\CCl\end{matrix}\right\rangle CCl$$

Dichlor-β-naphtochinon Dichloroxyindencarbonsäure.

Indenderivate: γ(α)-**Methylinden** $C_6H_4{:}C_3H_2.CH_3$, Kp. 206°, entsteht durch Methyliren von Inden, sowie synthetisch aus Benzylaceton, ferner aus seiner Carbonsäure durch CO_2-Abspaltung. γ(α)-**Benzylinden** $C_6H_4{:}C_3H_2.CH_2C_6H_5$, $Kp._{12}$ 184°, s. S. 615. α,γ-**Dibenzylinden** $C_6H_4{:}C_3H_2(CH_2C_6H_5)_2$, F. 63°, durch Benzyliren von Inden, sowie durch Reduction von Benzylbenzylideninden, F. 137°, mit Aluminiumamalgam (A. **347**, 262). 1,2,3-**Triphenylinden**, F. 135° s. C. 1908 II, 1736. 1,1,3-**Triphenylinden**, F. 135° B. **39**, 1030. Bz.-**Amido-β-methyl-**, **-aethyl-**, **-isopropylinden**, F. 98°, 89°, 84° (Bildungsweise 1a S. 615).

β-**Nitroinden** $C_6H_4{:}C_3H_3NO_2$, F. 141°, gelbe Krystalle, entsteht aus Indennitrosit (S. 615) durch Destillation mit Wasserdampf; durch Zinkstaub und Eisessig wird es zum β-Hydrindonoxim reducirt (A. **336**, 1).

β-**Indencarbonsäure** $C_6H_4.C_3H_3.COOH$, F. 222—230°, aus Hydrindencarbonsäure (S. 618) mit Brom. γ-**Methyl-β-indencarbonsäure**, F. 200°, aus Benzylacetessigester.

Indenoxalsäureaethylester $C_6H_4{:}C_3H_2.COCOOC_2H_5$, F. 87°, orangerote Nadeln, aus Inden, Oxalester und Natriumaethylat, giebt durch Reduction mit Aluminiumamalgam **Indenoxyessigester** $C_6H_4{:}C_3H_3.CH(OH)CO_2C_2H_5$, $Kp._{13}$ 172°, aus dem durch Verseifung und Wasserabspaltung **Benzofulvencarbonsäure** $C_6H_4{:}C_3H_2{:}CHCO_2H$, Zers.-P. 175°, orangegelbe Blättchen, entsteht. Letztere liefert bei der Reduction **Indenessigsäure** $C_6H_4{:}C_3H_3.CH_2CO_2H$, F. 96°, die durch nochmalige Condensation mit Oxalester, Reduction, Verseifung und Wasserabspaltung in **Benzofulvencarbonessigsäure** $C_6H_4{:}C_3H({:}CHCO_2H)CH_2CO_2H$, F. ca. 245° u. Z., übergeführt werden kann (A. **347**, 275).

β,γ-**Dichlor-α-oxyindencarbonsäure**, F. 100°, aus β-Dichlornaphtochinon (s. o.), wird durch Chromsäure zu Dichlorindon oxydirt, durch Erwärmen mit conc. SO_4H_2 in Chlorindoncarbonsäure übergeführt (B. **28**, R. 279).

β,γ-Diphenylindon $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_5)\\CO\end{matrix}>C(C_6H_5)$, F. 151°, granatrote Krystalle, entsteht neben Triphenylacrylsäure (S. 597) bei der Condensation von Benzophenonchlorid mit Phenylessigester; es wird durch Reduction zu Triphenylpropan, durch Schmelzen mit Kali zu α,β-Diphenylvinyl-o-benzoësäure gespalten, aus der es, ebenso wie aus der Triphenylacrylsäure durch Erhitzen mit Chlorzink wieder gewonnen wird (B. **30**, 1281).

β-Phenyl-o-, -m- und -p-nitroindon $NO_2C_6H_3<\begin{matrix}CH\\CO\end{matrix}>C(C_6H_5)$, F. 139°, 205° und 215—217°, aus o-, m- und p-Nitrophenyl-α-phenylzimmtsäure (C. 1900 II, 1276).

Indon-β-essigsäure $C_6H_4<\begin{matrix}CH\\CO\end{matrix}>C.CH_2CO_2H$, F. 99°, citronengelbe Prismen, aus Phenylaticonsäure (S. 422) mit conc. SO_4H_2, wird durch längere Einwirkung der Mineralsäure zu dem gesättigten, farblosen Lacton, F. 123°, isomerisirt (B. **41**, 3983). In analoger Weise entstehen **γ-Methyl-**, **γ-Phenylindon-β-essigsäure** und **γ-Phenylindon-β-propionsäure**, F. 155°, 167° und 168° aus Methylphenylitaconsäure (F. 183°) (S. 422), Diphenylitaconsäure (S. 582) und α-Methyl-γγ-diphenylitaconsäure.

γ-Bromindon $C_6H_4:C_3BrHO$, F. 64°, **β,γ-Dichlor-** und **Dibromindon** $C_6H_4:C_3Br_2O$, F. 90° und 123°, werden synthetisch aus Monobrom-, Dichlor- und Dibromzimmtsäure (B. **32**, 2477; **33**, 2426) erhalten; das β-Halogenatom ist in diesen Substanzen beim Erwärmen mit Natronlauge bez. fetten oder aromatischen Aminen leicht durch OH und NHR ersetzbar: **β-Chlor-** und **β-Brom-γ-oxyindon**, F. 114° und 119°; **γ-Anilidoindon**, F. 205° u. Z., wird durch Salzsäure in Diketohydrinden (S. 620) verwandelt. Ebenso reagirt ein Halogenatom leicht mit Na-Malonester, Na-Acetessigester u. s. w. Die entstehenden Substanzen: $(C_9H_4BrO)CH(CO_2C_2H_5)_2$, F. 130°, $(C_9H_4BrO)CH(COCH_3)CO_2C_2H_5$, F. 81°, sind schwach gelblich gefärbt, geben aber mit Alkalien schön purpurrote, an Cochenillelösungen erinnernde Färbungen (B. **31**, 2079, 2903; **33**, 2418, 2425). Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Dichlor- und Dibromindon s. B. **35**, 2938.

Perchlorindon $C_6Cl_4:C_3Cl_2O$, F. 149°, entsteht in eigentümlicher Reaction aus einem monocyclischen *Penten*derivat, der Hexachloroxycyclopentencarbonsäure, dem Spaltungsproduct von Hexachlordiketocyclohexen, durch Erwärmen mit Wasser oder Natriumacetatlösung (A. **367**, 1).

Hydrindenderivate: Hydrinden $C_6H_4:C_3H_6$, Oel, Kp. 177°, entsteht durch Reduction von Inden mit Na und Alkohol und findet sich auch im Steinkohlenteer in der *Cumol*fraction, aus der es durch Vermittelung seiner Sulfosäure gewonnen wird (B. **33**, 735; **34**, 1257); durch Erhitzen mit Wasserstoff und fein verteiltem Nickel wird es zu Oktohydrinden C_9H_{16}, Kp. 164°, reducirt (C. 1903 II, 989). **Dichlor-** und **Dibromhydrinden** $C_6H_4:C_3H_4Br_2$, Oel und F. 32°, geben beim Erwärmen mit Wasser **Chlor-** und **Bromoxyhydrinden**, F. 129° und 131°, die in der Kälte durch Ammoniak in **Amidooxyhydrinden**, F. 133°, umgewandelt werden; letzteres geht durch salpetrige Säure in **β,γ-Dioxyhydrinden**, *Hydrindenglycol* $C_6H_4:C_3H_4(OH)_2$, F. 99°, über, das auch aus Inden mit Permanganat entsteht (B. **26**, 1539; **32**, 30).

Hydrinden-β-carbonsäure $C_6H_4(CH_2)_2CH.CO_2H$, F. 130°, wird durch Destillation ihrer Salze in Inden, durch Brom in Indencarbonsäure übergeführt, durch MnO_4K zu Phtalonsäure (S. 387) oxydirt. Sie entsteht durch CO_2-Abspaltung aus **Hydrinden-β-dicarbonsäure**, F. 199°, deren Ester synthetisch aus Xylylenbromid mit Malonsäureester entsteht; aus Xylylenbromid mit

Acetessigester entsteht β-**Acethydrindencarbonsäureester** $C_6H_4(CH_2)_2C\langle{}^{COCH_3}_{CO_2R}$. γ-**Methylhydrinden-β-carbonsäure**, F. 86°, s. C. 1906 I, 1699.

Hydrinden-β-methyl-, aethyl- und -phenylketon entstehen durch Destillation der Ca-Salze von Hydrindencarbonsäure mit Essigsäure, Propionsäure, Benzoësäure (B. **26**, 1539).

α-**Hydrindon**, α-*Indanon* $C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle CH_2$, F. 41°, Kp. 244°, entsteht durch trockene Destillation von o-Carbohydrozimmtsäure (S. 352), aus o-Cyanhydrozimmtsäureester (S. 352) beim Erwärmen mit conc. Salzsäure, sowie aus β-Phenylpropionsäurechlorid mit $AlCl_3$ (A. **376**, 271). Phenylhydrazon, F. 131°. Das Oxim, F. 146°, wird durch Reduction in α-**Amidohydrinden**, *Hydrindamin*, Kp. 220°, übergeführt, dessen Chlorhydrat beim Erhitzen fast quantitativ in Chlorammon und Inden zerfällt, mit Nitrit: α-**Oxyhydrinden**, F. 54°, liefert (B. **26**, R. 708; C. 1899 II, 252; 1900 I, 770). Durch PCl_5 wird α-Hydrindonoxim in Hydrocarbostyril umgewandelt (Beckmann'sche Umlagerung) (B. **27**, R. 598):

$$C_6H_4\langle{}^{CH_2\text{——}}_{C(NOH)}\rangle CH_2 \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{CH_2\text{—}CH_2}_{NH\text{—}CO}.$$

Hydrindonazin $C_9H_8{:}N.N{:}C_9H_8$, F. 165°, aus dem Oxim mit Hydrazin; mit salpetriger Säure giebt das Hydrindon: **Isonitrosohydrindon** $C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle C{=}NOH$, F. 210° u. Z., das mit Phenylhydrazin ein Osazon, F. 229°, isomer mit dem aus α,γ-Diketohydrinden gewonnenen Dihydrazon (s. u.), durch Reduction: β-**Amido-α-hydrindon** liefert (B. **29**, 2605, R. 869; C. 1897 I, 860); durch Einwirkung von conc. SO_4H_2 geht es unter Beckmann'scher Umlagerung in Homophtalamidsäure über (C. 1907 I, 727). Mit Benzaldehyd (vgl. B. **34**, 412) giebt α-Hydrindon eine Benzylidenverbindung $C_9H_6O{:}CH\,C_6H_5$, gelbe Krystalle, F. 114°, die auch aus α-Benzylzimmtsäure mit conc. Schwefelsäure entsteht (S. 603); 2 Mol. Hydrindon condensiren sich zu Anhydrobishydrindon $C_9H_6O{:}C_9H_8$, F. 143°, das bei weiterer Condensation den Kohlenwasserstoff *Truxen* $(C_9H_6)x$ (vgl. S. 615) liefert (C. 1894 II, 92; B. **31**, 720; **33**, 3085; **36**, 645). Mit o-Phtalaldehyd (S. 336) condensirt sich das α-Hydrindon zum Isonaphtofluorenon ${}^{C_6H_4}_{C_{10}H_6}\rangle CO$, (S. 668) (A. **369**, 288).

Durch Erhitzen von o-, m- und p-Methylhydrozimmtsäure entstehen o-, m- und p-**Methyl-α-hydrindon**, deren Constitution aus der Oxydation zu verschiedenen Methyl-o-phtalsäuren hervorgeht. Aehnlich verhalten sich Bz.-**Chlor-, Brom-, Jod- und Nitrohydrindone** (B. **25**, 2095).

β-**Methyl-α-hydrindon**, $Kp._{11}$ 168° (C. 1902 I, 661) und β-**Phenyl-α-hydrindon**, F. 78°, entstehen aus α-Methyl- und α-Phenylhydrozimmtsäure; durch Schütteln der aetherischen Lösung mit Natronlauge wird das β-Phenylhydrindon teils in β-**Phenyloxyhydrindon**, F. 129°, teils durch Ringspaltung in Desoxybenzoïn-o-carbonsäure $C_6H_4(COOH).CH_2.COC_6H_5$ (S. 593) übergeführt (B. **26**, 2095). γ-**Phenyl-α-hydrindon**, F. 78°, entsteht aus β,β-Diphenylpropionsäure und SO_4H_2 oder aus Zimmtsäurechlorid mit Benzol und $AlCl_3$ (B. **26**, 2128; C. 1910 II, 570).

β,β-**Dimethyl-α-hydrindon** $C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle C(CH_3)_2$, F. 45°, aus α,α-Dimethyl-β-phenylpropionsäurechlorid und $AlCl_3$ oder durch Methylirung von α-Hydrindon mittelst $NaNH_2$ und CH_3J; beim Erhitzen mit $NaNH_2$ in Benzollösung wird es zum Amid der α,α-Dimethyl-β-phenylpropionsäure aufgespalten. β,β-**Diaethyl-α-hydrindon**, F. 7°, $Kp._{18}$ 138° (C. 1910 II, 39).

Tetrachlor-α-hydrindon $C_6H_4:C_3Cl_4O$, F. 108°, das Additionsproduct von Chlor an Dichlorindon (S. 618), wird durch Erwärmen mit alkoholischer Natronlauge leicht zu o-Trichlorvinylbenzoësäure gespalten (S. 402). **Chlordibromhydrindon-γ-carbonsäure** $C_6H_4:[C_3ClBr_2O(COOH)]$, F. 171°, aus Chlorindon-γ-carbonsäure (S. 617) und Brom, wird ebenso zu Bromchlormethylenhomophtalsäure gespalten (S. 628).

β-Nitro-α-hydrindon $C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle CH.NO_2$, schwefelgelbe Nadeln, F. 117° u. Z., entsteht durch Condensation von o-Phtalaldehyd mit Nitromethan und Natriumaethylat (A. **377**, 15).

β-Hydrindon, *β-Indanon* $C_6H_4(CH_2)_2CO$, F. 61°, Kp. 220—225° u. Z., entsteht durch Destillation von o-phenylendiessigsaurem Kalk (S. 616), sowie durch Erwärmen von Hydrindenglycol (S. 618) oder dessen Monomethylaether mit Schwefelsäure; Hydrazon, F. 120°. Das Oxim, F. 155°, giebt durch Reduction **β-Amidohydrinden** (B. **26**, R. 709); **Diisonitroso-β-hydrindon** $C_6H_4[C(NOH)]_2CO$, F. 233° u. Z. Aehnlich dem α-Hydrindon und dem Diketohydrinden condensirt sich das β-Hydrindon leicht zu Anhydro-bis-β-hydrindon $C_9H_6O:C_9H_8$, F. 170° (B. **32**, 28).

Tetrachlor-β-hydrindon $C_6H_4:C_3Cl_4O$, F. 98°, entsteht durch Einwirkung von Chlorkalk auf Tetrachlor-2,3-diketotetrahydronaphtalin (S. 628). **Monobrom-, α,γ-Dibrom- und Tetrabromhydrindon**, F. 91°, 111°, 173°, durch Bromiren von β-Hydrindon in Benzollösung. Tetrachlor- und Tetrabromhydrindon gehen beim Erwärmen mit Alkalien in Phtalidcarbonsäure (S. 386) über (Benzilsäureumlagerung) (A. **334**, 346; C. 1908 II, 1183).

β-Acetyl- und β-Benzoyl-α-hydrindon, F. 76° und 98° (A. **347**, 112); **α-Hydrindon-β-oxalsäure**, F. 212°, nach Bildungsweise 5. S. 617 (A. **369**, 287).

α,γ-Diketohydrinden, *α,γ-Indandion* $C_6H_4(CO)_2CH_2$, F. 130° u. Z., entsteht aus seiner Carbonsäure (S. 621), über seine Bildung aus α-Naphtochinon mit salpetriger Säure s. S. 628; es bildet farblose Nadeln, die sich in Alkalien mit gelber Farbe lösen; die H-Atome der zwischen den beiden Ketogruppen befindlichen Methylengruppe haben sauren Character. Mit Phenylhydrazin bildet es ein Monohydrazon, F. 163°, und ein Dihydrazon $C_6H_4(C:NNHC_6H_5)_2CH_2$, F. 171°; durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid wird das Monohydrazon eines Triketohydrindens $C_6H_4(CO)_2C:NNHC_6H_5$ gewonnen, das auch durch Spaltung von Benzaldiketohydrinden $C_6H_4(CO)_2C{=}CHC_6H_5$, dem Condensationsproduct von Benzaldehyd mit Diketohydrinden, durch Phenylhydrazin entsteht. Das durch Condensation von Protocatechualdehyd mit Diketohydrinden gewonnene **3,4-Dioxybenzaldiketohydrinden**, F. 257°, ist ein beizenziehender Farbstoff (B. **30**, 1185); auch mit p-Amidobenzaldehyden entstehen schwach basische Farbstoffe, o-Amidobenzaldehyd liefert das sogenannte Chinolenphenylenketon $C_6H_4\begin{cases}[1]CH{=}C{-}\\ [2]N\quad \dot{C}.CO\end{cases}C_6H_4$, F. 175° (B. **34**, 2467). Mit Orthoameisensäureester condensirt sich Indandion zu den Verbindungen $C_6H_4(CO)_2C:CHOH$ und $C_6H_4(CO)_2C:CH.CH(CO)_2C_6H_4$, mit Ammoniak erhält man aus letzterer: Dibenzoylenpyridin $\begin{matrix}CO & C.CH:C{-}CO\\ \dot{C}_6H_4.\ddot{C}.N:\dot{C}{-}\dot{C}_6H_4\end{matrix}$ (C. 1903 II, 950). Mit Aethoxymethylenacetessigester (Bd. I) vereinigt sich das Indandion zum Indandionmethenylacetessigester $C_6H_4(CO)_2CH.CH:C(COCH_3)CO_2C_2H_5$, F. 118°, der durch conc. Alkali zur 3-Oxydiphenylenketon-2-carbonsäure (S. 669) condensirt wird (C. 1906 I, 849). Durch Erwärmen des Diketohydrindens für sich oder Kochen mit Wasser bildet sich **Anhydrobisdiketo-**

hydrinden, *Bindon* $C_6H_4(CO)_2C{=}C\langle{}^{C_6H_4}_{CH_2}\rangle CO$, welches intensiv gefärbte Metallverbindungen liefert; durch Erhitzen mit aromatischen Aminen liefert es unter Wasseraustritt schön blaue Farbstoffe, ähnlich wie das Coerulignon (S. 536) (B. **30**, 3137); mit Phenylhydrazin wird es in 2 Molecüle Diketohydrindendihydrazon gespalten (A. **277**, 362; B. **34**, 3269). Das Anhydrobisdiketohydrinden vermag sich noch weiter zu höhermolecularen Körpern zu condensiren (B. **31**, 2935; **33**, 2433).

β-**Methyldiketohydrinden** $C_6H_4(CO)_2CHCH_3$, F. 85°, entsteht aus seiner Carbonsäure, sowie durch Umlagerung von Aethylidenphtalid (S. 417, 616); seine Natriumverbindung giebt mit Jodmethyl β-**Dimethyldiketohydrinden** $C_6H_4(CO_2)C(CH_3)_2$, das auch aus dem Dinatriumsalz der Diketohydrindencarbonsäure mit JCH_3 gewonnen wird. β-**Phenyldiketohydrinden**, F. 145°, wird aus Benzalphtalid erhalten. Das in ähnlicher Weise durch Umlagerung von Aethindiphtalyl (S. 609) mit Natriumalkoholat entstehende *Isäthindiphtalyl*, F. über 350°, violette Nadeln, das früher für Bisdiketohydrinden gehalten wurde, leitet sich neueren Arbeiten zufolge von einem aus 2 Naphtalinkernen bestehenden Kohlenwasserstoff: Naphtacen $C_{18}H_{12}$ ab, und hat folgende Structur: $C_6H_4\langle{}^{C(OH):C.CO}_{C(OH):C.CO}\rangle C_6H_4$ (B. **31**, 1272). β,β-**Diaethyldiketohydrindon** $C_6H_4(CO)_2C(C_2H_5)_2$, Kp.$_{10}$ 143—156°, Oxim, F. 143°, aus Benzol, Diaethylmalonylchlorid und $AlCl_3$ (A. **373**, 291).

β-**Dichlordiketohydrinden** $C_6H_4(CO)_2CCl_2$, F. 125°, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf γ-Oxychlorindon (S. 618). Es wird durch verdünnte Natronlauge in o-Phtalsäure gespalten (B. **21**, 491, 2380).

β-**Bromdiketohydrinden** $C_6H_4(CO)_2CHBr$ ist identisch mit β-Brom-γ-oxyindon (S. 618) und entsteht auch aus Diketohydrindencarbonester durch Bromiren und Verseifen. Beim Kochen mit Wasser giebt es **Dibromdiketohydrinden** $C_6H_4(CO)_2CBr_2$ (Const. vgl. auch A. **322**, 244) und schliesslich **Trisdiketohydrinden** $C_6H_4(CO)_2C[CH(CO)_2C_6H_4]_2$; letzteres entsteht auch bei der Einwirkung von Jod auf Na-Diketohydrindencarbonsäureester, bei Ueberschuss von Jod wird β-**Dijoddiketohydrinden** $C_6H_4(CO)_2CJ_2$ gebildet (B. **33**, 2433; **34**, 2145 ff.).

Diketohydrindencarbonsäureester $C_6H_4(CO)_2CH.CO_2R$, F. 75—78°, aus Phtalsäureester mit Essigester und Natriumalkoholaten, wird ebenso wie die entsprechende Säure, welche auch durch Umlagerung der Phtalylessigsäure (S. 423) entsteht (B. **26**, 954), sehr leicht in Diketohydrinden übergeführt. β-**Methyldiketohydrindencarbonsäureester** $C_6H_4(CO)_2C(CH_3)CO_2R$, aus Phtalsäureester und Propionsäureester. Weitere Derivate des Diketohydrindens s. B. **31**, 2084 ff. **Diketohydrindenaldehyd** $C_6H_4(CO)_2CH.CHO$, F. 139° s. M. **31**, 62.

β-**Acetyl-** und β-**Benzoyldiketohydrinden** $C_6H_4(CO)_2CH.COR$, F. 110° und 108°, aus Phtalsäureester mit Aceton und Acetophenon, scheinen durch Alkalien sehr leicht aufspaltbar zu sein (B. **27**, 104).

Indacen wird die tricyclische Combination eines Benzolkerns mit zwei Cyclopentenkernen genannt; aus m-Xylylendiacetessigester mit 80procentiger Schwefelsäure entsteht Dimethylindacencarbonsäure:

$$CO_2HC\langle{}^{C(CH_3)}_{CH_2\text{—}}\rangle C_6H_2\langle{}^{C(CH_3)}_{CH_2\text{—}}\rangle CCO_2H\,;$$

aus Pyromellithsäureester, Essigester und Natrium **Tetraketohydrindacendicarbonsäureester** $CO_2RCH(CO)_2C_6H_2(CO)_2CHCO_2R$ (B. **34**, 2779).

Eine Vereinigung des Pentenkerns mit zwei Benzolkernen, ein Dibenzopenten, stellt das **Fluoren** dar, welches in Gemeinschaft mit dem Chrysenfluoren und Picenfluoren erst im Anschluss an die condensirten Kerne der Phenanthrengruppe (S. 657—663), Phenanthren, Chrysen und Picen, zu denen die erstgenannten Körper in nahen genetischen Beziehungen stehen, abgehandelt wird.

2. Naphtalingruppe.

Das Naphtalin $C_{10}H_8$, unter den Destillationsproducten des Steinkohlenteers 1816 von Garden aufgefunden, zeigt grosse Aehnlichkeit mit dem Benzol, von dem es sich durch die Zusammensetzungsdifferenz C_4H_2 unterscheidet. Es entsteht gleich dem Benzol durch Einwirkung von Glühhitze auf verschiedene Kohlenstoffverbindungen, daher sein Vorkommen im Steinkohlenteer. Durch Ersetzung der Wasserstoffatome leitet sich vom Naphtalin eine Reihe von den Benzolkörpern ganz analogen Derivaten ab. Von den zahlreichen Abkömmlingen des Naphtalins werden im Folgenden nur die wichtigeren berücksichtigt.

Constitution des Naphtalinkernes.

Das Verhalten des Naphtalins wird in befriedigender Weise durch die zuerst von Erlenmeyer sen. (A. **137**, 346) aufgestellte Formel erklärt:

H H
H H
H H
H H

derzufolge dasselbe aus 2 Benzolkernen besteht, denen zwei in Orthostellung befindliche C-Atome gemeinsam sind. Bewiesen wurde diese Formel von Graebe 1866 (A. **149**, 20).

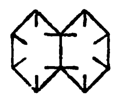
Das Vorhandensein eines Benzolkerns ergiebt sich aus der Oxydation des Naphtalins zu o-Phtalsäure (S. 38, 343). Durch Oxydation von Dichlornaphtochinon $C_6H_4{:}C_4Cl_2O_2$ erhält man ebenfalls o-Phtalsäure; verwandelt man aber das Dichlornaphtochinon mit PCl_5 in Tetrachlornaphtalin, so giebt dieses durch Oxydation Tetrachlor-o-phtalsäure. Es ist also im zweiten Falle der Benzolkern oxydirt worden, der im ersteren unangegriffen blieb. Ein ganz ähnlicher Weg der Beweisführung wurde bereits früher (S. 38) erwähnt: Nitronaphtalin, durch Nitriren von Naphtalin erhalten, liefert Nitro-o-phtalsäure; Amidonaphtalin aber, durch Reduction des obigen Nitronaphtalins erhalten, liefert o-Phtalsäure:

COOH— COOH— ← NH_2 ← NO_2 → NO_2 —COOH —COOH

Daraus geht hervor, dass das Naphtalin aus zwei symmetrisch condensirten Benzolkernen bestehen muss. Ueber andere Formeln, wie die

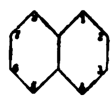
»centrische« von Bamberger und die Armstrong'sche Formel vgl. B. **23**, R. 337, 692; **24**, R. 651, 728; vgl. a. A. **306**, 136.



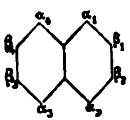


Bamberger Armstrong.

Isomerieen der Naphtalinderivate. Die durch diese Formel des Naphtalins bedingten Isomerieen seiner Derivate stehen mit den tatsächlichen Verhältnissen in Uebereinstimmung. Man bezeichnet die Substituenten nach dem Schema:



oder



Durch Ersatz eines H-Atoms im Naphtalin können zwei isomere Monoderivate entstehen, die man als α- und β-Derivate unterscheidet, je nachdem der Substituent dem, beiden Kernen gemeinschaftlichen Complex C∕ ‖ ∕C∖ benachbart oder durch eine CH-Gruppe davon getrennt ist. Die Stellungen 1, 4, 5, 8 (α_1, α_2, α_3, α_4) einerseits und 2, 3, 6, 7 (β_1, β_2, β_3, β_4) andrerseits sind gleichwertig. Für die Gleichwertigkeit der vier α-Stellungen ist der Beweis von Liebermann (A. **183**, 254) und Atterberg (B. **9**, 1736) erbracht worden. Die hierbei angewendete Methode ist eine ähnliche wie die zum Nachweis der Gleichwertigkeit der Benzolwasserstoffatome (S. 31) befolgte.

Ob ein Substituent α- oder β-Stellung einnimmt, entscheidet meist die Oxydation zu dem betreffenden o-Phtalsäurederivat, z. B. entsteht aus α-Nitronaphtalin: [1,2,3]-Nitrophtalsäure, folglich muss die Nitrogruppe der Ansatzstelle des zweiten Benzolkerns im Naphtalin benachbart sein. Die Constitution des α-Oxynaphtalins oder α-Naphtols geht auch aus seiner Synthese aus Phenylisocrotonsäure $C_6H_5.CH:CH.CH_2.COOH$ (S. 408, 625) hervor. Ausserdem können nur α-Derivate des Naphtalins in dem p-Benzochinon analoge Chinone übergeführt werden, da nur diese ein freies H-Atom in Parastellung zum Substituenten haben. Durch letzteren Umstand werden auch noch andere Eigentümlichkeiten im Verhalten der Naphtalinderivate bedingt, so das Vereinigungsvermögen der Naphtole und Naphtylamine mit Diazokörpern (S. 639) u. a. m.

Disubstitutionsproducte des Naphtalins vermögen bei gleichen Substituenten bereits in zehn Isomeren aufzutreten, die man durch Zahlen oder Präpositionen (B. **26**, R. 533) bezeichnet[1]):

1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	2,3	2,6	2,7
Ortho-	Meta-	Para-	Ana-	Epi-	Kata-	Peri-		Amphi-	Pros-

[1]) In dem folgenden Schema ist, in ähnlicher Weise wie bei dem Benzol (S. 36), das Doppelsechseck des Naphtalins durch zwei parallele Striche ersetzt.

Ueber Berechnung der Isomeriemöglichkeiten bei Naphtalinderivaten s. B. **33**, 2131.

Die Stellung der Substituenten in Diderivaten lässt sich häufig ebenfalls durch das Oxydationsverfahren entscheiden, indem man dadurch zunächst feststellen kann, ob die Substituenten in demselben Kern — *isonuclear* — oder in verschiedenen Kernen — *heteronuclear* — stehen. Isonucleare Substitutionsproducte mit benachbarten Substituenten zeigen im Allgemeinen das nämliche Verhalten wie die Orthosubstitutionsproducte des Benzols, indem sie ähnliche Condensationsproducte (S. 117, 198, 205, 210) bilden wie jene. Indessen scheint ein Unterschied zwischen Stellungen, wie 1,2 und 2,3 zu bestehen; z. B. zeigen sich nur solche Amidonaphtaline zur Naphtochinolinringbildung (s. d.) befähigt, in denen sich der Pyridinring an α-β-ständige C-Atome anschliessen kann. Man muss annehmen, dass die doppelten Bindungen im Naphtalin nicht so leicht verschiebbar sind wie im Benzol (S. 40). Eigentümlich ist ferner das Verhalten der 1,8- oder Peri-Derivate des Naphtalins, welche ganz ähnlich den o-Diderivaten eine Reihe von Heteroringbildungen zeigen.

Naphtalinringbildungen.

Naphtalin bildet sich durch pyrogene Condensation aus einer Reihe von Kohlenstoffverbindungen, wie *Aethylen, Acetylen, Aether* u. s. w. Wichtiger sind solche Bildungsweisen des Naphtalinkerns, bei denen bereits ein Benzolkern vorgebildet ist:

1. Ein Gemisch von *Benzol* und *Acetylen* durch glühende Rohre geleitet liefert Naphtalin (Bull. **7**, 306).

2. Beim Leiten von *Phenylbutylen* $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH{:}CH_2$ oder dessen Dibromid in Dampfform über glühenden Aetzkalk entsteht Naphtalin:

$$C_6H_5\left\langle\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ |\\ CH_2=CH\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH=CH\\ |\\ CH=CH\end{matrix}\right. + 4H.$$

Aehnliche Reactionen sind die Bildung der *Phenyldihydronaphtoësäure* aus *Dibenzalpropionsäure* (S. 607) mit Eisessig-Schwefelsäure, der *Phenylbromtetrahydronaphtoësäure* aus *Benzylphenylisocrotonsäure* (S. 608) mit Brom, sowie des 1-*Phenyltribromnaphtalins* beim Bromiren von *Diphenyldiacetylen* (S. 605) (A. **341**, 198).

3. *Phenylpropiolsäure* (S. 414) geht beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid oder durch Einwirkung von $POCl_3$ in das Anhydrid, Phenylpropiolsäureester durch Erhitzen auf 200° in den Ester der 1-*Phenylnaphtalin-2,3-dicarbonsäure* über. Das gleiche Anhydrid entsteht auch beim Belichten des Dibenzalbernsteinsäureanhydrids (S. 608) in Benzollösung (B. **40**, 3372, 3839; C. 1908 II, 1357):

$$C_6H_5\left\langle\begin{matrix}C\equiv CH.COOH\\ \\ C\equiv CH.COOH\\ \dot{C}_6H_5\end{matrix}\right. \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH=C.CO\\ |\\ C\ =\ C.CO\\ \dot{C}_6H_5\end{matrix}\right\rangle O \leftarrow \begin{matrix}C_6H_5CH{:}C.CO\\ \\ C_6H_5CH{:}C.CO\end{matrix}\Big\rangle O.$$

4. Aus *Xylylenbromid* und *Acetylentetracarbonsäureesternatrium* entsteht Tetrahydronaphtalintetracarbonsäureester, der beim Verseifen Tetrahydronaphtalindicarbonsäure liefert, deren Silbersalz durch Destillation in Naphtalin übergeht (Baeyer und Perkin, B. **17**, 488; vgl. Bildung des Tetramethylen- und Indenringes S. 4 und 618):

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2Br\\ CH_2Br\end{matrix}\right. + \begin{matrix}NaC(CO_2R)_2\\ |\\ NaC(CO_2R)_2\end{matrix} = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2-C(CO_2R)_2\\ |\\ CH_2-C(CO_2R)_2\end{matrix}\right. .$$

5. o-*Xylylencyanid* (S. 352) condensirt sich bei Gegenwart von Natriumaethylat mit Oxalester und α-Diketonen zu Naphtalinderivaten (B. **43**, 1360):

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH_2CN \\ \diagdown CH_2CN\end{matrix} + \begin{matrix}ROCO \\ ROCO\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix}\diagup C(CN){:}COH \\ \diagdown C(CN){:}COH\end{matrix},$$

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH_2CN \\ \diagdown CH_2CN\end{matrix} + \begin{matrix}OCR \\ OCR\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix}\diagup C(CN){:}CR \\ \diagdown C(CN){:}CR\end{matrix}.$$

6. Aus *Phenylisocrotonsäure* bildet sich beim Erhitzen α-Naphtol (Fittig und Erdmann, B. **16**, 43; A. **247**, 372; **255**, 263; **275**, 284; vgl. Bildung von Indenderivaten S. 617):

$$C_6H_5\diagup\begin{matrix}CH{=\!=}CH \\ OC(OH){-}CH_2\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH{=\!=}CH \\ \diagdown C(OH){=}CH\end{matrix} + H_2O$$

Phenylisocrotonsäure α-Naphtol.

Ganz ähnlich entstehen 5-, 6- und 7-*Chlor-1-naphtol* aus o-, m- und p-*Chlorphenylparaconsäure*, aus α- und β-*Methylparaconsäure*: 2- und 4-Methylnaphtol, aus β-*Benzallaevulinsäure* $C_6H_5\diagup\begin{matrix}CH{=\!=}C.COCH_3 \\ OC(OH){-}CH_2\end{matrix}$: α-Naphtol-3-methylketon (B. **26**, 345); α,γ-Diphenylacetessigester $C_6H_5\diagup\begin{matrix}CH_2{-}CO \\ ROCO.CH(C_6H_5)\end{matrix}$ liefert beim Erhitzen mit conc. SO_4H_2: 2-Phenyl-1,3-dioxynaphtalin (A. **296**, 14); ähnlich giebt Phenacetylmalonsäureester: 1,3-Dioxynaphtalin-2-carbonsäureester (A. **298**, 374), Cinnamylidenhippursäure, bez. die aus dieser durch Zersetzung entstehende Cinnamylbrenztraubensäure $C_6H_5\diagup\begin{matrix}CH{=\!=}CH \\ CO(COOH).CH_2\end{matrix}$: α-Naphtoësäure (B. **35**, 384).

7. γ-*Phenyl-β-iminobutyronitril* condensirt sich unter der Einwirkung von conc. SO_4H_2 zum 1,3-*Diamidonaphtalin* (C. 1909 I, 857):

$$C_6H_5\diagup\begin{matrix}CH_2{-}C{:}NH \\ CN{-}CH_2\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH{=\!=}C.NH_2 \\ \diagdown C(NH_2){:}CH\end{matrix}.$$

In analoger Weise entsteht aus dem γ-Phenyl-γ-imino-α-cyanbuttersäureester: $C_6H_5\diagup\begin{matrix}C({:}NH).CH_2 \\ CN{-}CH.CO_2R\end{matrix}$ der 1,4-Diamidonaphtalin-2-carbonsäureester, sowie aus den durch Condensation von o-Tolunitril mit Benzylcyanid oder Cyanessigester entstehenden Iminonitrilen: $C_6H_4\begin{matrix}\diagup C({:}NH).CHC_6H_5 \\ \diagdown CH_3 \quad CN\end{matrix}$ und $C_6H_4\begin{matrix}\diagup C({:}NH).CHCO_2R \\ \diagdown CH_3 \quad CN\end{matrix}$ das 1,3-Diamido-2-phenylnaphtalin bez. der 1,3-Diamidonaphtalin-2-carbonsäureester (C. 1907 I, 728; II, 68, 539, 2053).

8. Beim Erhitzen von *Anilin* mit *Brenzschleimsäure* (s. d.) und Chlorzink auf 300° entsteht α-Naphtylamin (B. **20**, R. 221):

$$NH_2.C_6H_5 + O\begin{matrix}\diagup CO_2H.C{=\!=}CH \\ \diagdown CH{=}CH\end{matrix} = NH_2.C_6H_3\begin{matrix}\diagup CH{=}CH \\ \diagdown CH{=}CH\end{matrix} + CO_2 + H_2O$$

Anilin Brenzschleimsäure α-Naphtylamin.

Aehnlich bildet sich α-Naphtylamin durch Erhitzen von HCl-Anilin mit Mannit unter Druck.

9. 2 Mol. Styrolenalkohol oder Phenylglycol (S. 355) werden durch verdünnte SO_4H_2 zu β-Phenylnaphtalin condensirt (A. 240, 137):

$$C_6H_5\diagup\begin{matrix}CH(OH).CH_2(OH)\\ CH_2(OH)\overset{+}{-}CH(OH)C_6H_5\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH{=}CH\\ \diagdown CH{=}\overset{|}{C}.C_6H_5\end{matrix} + 4H_2O.$$

Als Zwischenproduct entsteht dabei Phenylacetaldehyd.

10. Eigentümlich ist die Bildung eines Naphtalinderivats bei der Oxydation von Bromprotocatechusäure mit Salpetersäure; es entsteht dabei eine Dibrom-β-naphtochinoncarbonsäure (A. 293, 120):

$$2COOH.C_6H_2Br(OH)_2 \longrightarrow COOH.C_6H_2Br\begin{matrix}\diagup CO{-}CO\\ \diagdown CH{=}\dot{C}Br\end{matrix}.$$

Naphtalinringspaltungen.

Das Naphtalin und die meisten Naphtalinderivate werden durch energisch wirkende Oxydationsmittel in o-Phtalsäure und substituirte o-Phtalsäuren unter Zerstörung eines Benzolkernes übergeführt; erleichtert wird die Oxydation durch Einführung einer Amidogruppe in den zu oxydirenden Kern (vgl. S. 622). Naphtole und Naphtolderivate werden durch Erhitzen mit Alkali und oxydirenden Metalloxyden bis zu Phtalsäure und Benzoësäure abgebaut (C. 1903 I, 1106). In manchen Fällen ist es gelungen, durch Mässigung der Oxydationswirkung Zwischenproducte der Oxydation oder sogar die primären Ringspaltungsproducte festzuhalten.

1. Aufspaltung durch gelinde Oxydation: a) Naphtalin liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat neben Phtalsäure *Phenylglyoxyl-o-carbonsäure* (S. 387) (B. 28, R. 490; 31, 369; C. 1907 II, 67):

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH{=}CH\\ \diagdown CH{=}\dot{C}H\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO.COOH\\ \diagdown COOH\end{matrix}$$

Naphtalin Phenylglyoxyl-o-carbonsäure.

b) α- und β-Naphtol mit alkalischer Permanganatlösung oxydirt liefern ebenfalls o-Carbophenylglyoxylsäure; aus β-Naphtol wurde bei vorsichtiger Oxydation neben andern Körpern: o-*Zimmtcarbonsäure* (S. 418) erhalten (M. 10, 115); neben diese Reaction stellen wir die Aufspaltung des Nitroso-β-naphtolnatriums (S. 646) durch Erhitzen auf 250° zu o-Cyanzimmtsäure (C. 1901 I, 69):

$$C_6H_4\begin{cases}CH{=}COH\\ CH{=}\dot{C}H\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}COOH\ COOH\\ CH{-}{-}\dot{C}H\end{cases};\ C_6H_4\begin{cases}C(NO).CONa\\ CH{=}{-}\dot{C}H\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}CN\ COONa\\ CH{=}\dot{C}H\end{cases}$$

β-Naphtol o-Zimmtcarbonsäure Nitroso-β-naphtol o-Cyanzimmtsäure.

Bei der Oxydation von α-Nitronaphtalin mit MnO_4K treten Producte auf, die bei der Reduction u. a. *Isatincarbonsäure* $NH_2[3]C_6H_3\begin{cases}[1]COOH\\ [2]COCOOH\end{cases}$ ergeben (B. 28, 1641). Naphtalsäure (S. 650) liefert *Phenylglyoxyldicarbonsäure* (S. 388).

c) Besonders leicht gelingt die Spaltung hydrirter Naphtalinderivate (S. 654): Dihydro-β-naphtol giebt mit Permanganat *Dihydroisocumarincarbonsäure*, Tetrahydronaphtylenglycol liefert mit Bichromat in der Kälte *Phenylen-o-diessigsäure* (S. 352) (B. 26, 1833):

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2{-}CHOH\\ CH{=}\dot{C}H\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2{-}CH\\ COO{/}\dot{C}OOH\end{matrix}\right. ;$$

Dihydro-β-naphtol — Dihydroisocumarincarbonsäure

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2{-}CHOH\\ CH_2{-}\dot{C}HOH\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2COOH\\ CH_2COOH\end{matrix}\right.$$

Tetrahydronaphtylenglycol — o-Phenylendiessigsäure.

ac-Tetrahydronaphtylamin liefert mit Permanganat: o-*Hydrozimmtcarbonsäure* (S. 352), ar-Tetrahydronaphtylamin dagegen durch Oxydation des amidirten Benzolkerns *Adipinsäure* neben Oxalsäure (B. **22**, 767):

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH(NH_2).CH_2\\ CH_2{-}\quad \dot{C}H_2\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COOH\ \ COOH\\ CH_2{-}{-}\dot{C}H_2\end{matrix}\right. ;$$

ac-Tetrahydronaphtylamin — o-Hydrozimmtcarbonsäure,

$$NH_2.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CH_2{-}CH_2\\ CH_2{-}\dot{C}H_2\end{matrix}\right. \longrightarrow \begin{matrix}HOOC\\ HOO\dot{C}\end{matrix} + \begin{matrix}HOOC\,CH_2{-}CH_2\\ HOOC.CH_2{-}\dot{C}H_2\end{matrix}$$

ar-Tetrahydronaphtylamin — Oxalsäure — Adipinsäure.

2. Aufspaltung durch gleichzeitige Chlorirung und Oxydation. Mannigfaltig sind die Ringspaltungen, welche vom β-Naphtochinon und dessen Derivaten aus mittelst Chlor oder unterchloriger Säure bewirkt wurden, und welche den Benzolringspaltungen (S. 45) ganz analog verlaufen. Dabei kann man zwei Gruppen unterscheiden: entweder es wird aus dem Naphtalinring zunächst ein Indenring gebildet, der dann weiterhin durch Spaltung in o-Diderivate des Benzols übergeführt wird, wie beim Dichlornaphtochinon und 2,3-Dioxynaphtalin (s. u.); oder die Spaltung verläuft ohne intermediäre Indenbildung, wie beim β-Naphtochinon oder dem Nitro-β-naphtochinon (s. u.) (Zincke, B. **27**, 2753 u. a. O.).

Beispiele: a) β-Naphtochinon liefert durch Einwirkung von unterchloriger Säure Dioxydiketotetrahydronaphtalin, welches durch Ringspaltung in o-Phenylglycerincarbonsäurelacton (S. 387) übergeführt wird (B. **25**, 3599):

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO{-}CO\\ CH{=}CH\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO{-}{-}CO\\ CHOH{-}\dot{C}HOH\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO{-}O\ \ COOH\\ CHOH{-}\dot{C}H\end{matrix}\right.$$

β-Naphtochinon — Dioxydiketotetrahydronaphtalin — o-Phenylglycerincarbonsäurelacton.

b) Nitro-β-naphtochinon liefert mit Chlor zunächst ein Chloradditionsproduct, welches leicht unter Ringspaltung in o-(α,β-Dichlornitroaethyl)-benzoylameisensäure übergeht; letztere giebt durch Oxydation mit Chromsäure unter Verlust von HCl und CO_2 Nitrochlormethylphtalid, welches auch direct durch Behandlung des Nitrochinons mit Chlor und Wasser erhalten wird (B. **25**, R. 732):

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO{-}CO\\ CH{=}\dot{C}.NO_2\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO{-}CO\\ CHCl.\dot{C}ClNO_2\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.COOH\\ CHCl.CHClNO_2\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO{>}O\\ CH{-}CHClNO_2\end{matrix}\right.$$

Nitro-β-naphtochinon — Chloradditionsproduct — o-(α,β-Dichlornitroaethyl)-benzoylameisensäure — Nitrochlormethylphtalid.

c) 3,4-Dichlor-β-naphtochinon wird durch Alkali in Dichloroxyindencarbonsäure (S. 617) umgelagert: letztere kann gespalten werden 1. indem man sie durch CrO_3 in Dichlorindon überführt, dessen Chloradditionsproduct, Tetrachlorhydrindon, durch alkoholisches Natron o-Trichlorvinylbenzoësäure

liefert; oder 2. man erhitzt die Säure mit Vitriolöl auf 100° bis 110°, wobei sie in β-Chlorindon-γ-carbonsäure übergeht; das Bromadditionsproduct letzterer Säure wird durch Alkali zu α-Chlorbrommethylenhomophtalsäure gespalten (B. **28**, R. 279):

$$C_6H_4\langle{}^{CO.CO}_{CCl:CCl} \quad \text{Dichlor-naphtochinon}$$

$$\xrightarrow{1} C_6H_4\langle{}^{CO}_{CCl}\rangle CCl \ (\text{Dichlorindon}) \rightarrow C_6H_4\langle{}^{CO}_{CCl_2}\rangle CCl_2 \ (\text{Tetrachlor-hydrindon}) \rightarrow C_6H_4\langle{}^{COOH}_{CCl{=}CCl_2} \ (\text{o-Trichlorvinyl-benzoësäure})$$

$$\downarrow C_6H_4\langle{}^{C(OH).CO_2H}_{CCl}\rangle CCl \ (\text{Dichloroxyinden-carbonsäure}) \xrightarrow{2} C_6H_4\langle{}^{C.COOH}_{CO}\rangle CCl \ (\beta\text{-Chlorindon-}\gamma\text{-carbonsäure}) \rightarrow C_6H_4\langle{}^{CBr.COOH}_{CO}\rangle CBrCl \ (\text{Dibromchlor-}\alpha\text{-hydrindon-}\gamma\text{-carbonsäure}) \rightarrow C_6H_4\langle{}^{C\langle{}^{COOH}_{CClBr}}_{COOH} \ (\text{Bromchlor-methylenhomo-phtalsäure.})$$

d) 2,3-Dioxynaphtalin (1) liefert bei der Einwirkung von Chlor Tetrachlor-2,3-diketotetrahydronaphtalin (2), das durch Behandlung mit Chlorkalk in Tetrachlor-β-hydrindon (3) übergeht; letzteres wird durch Alkalien zur Phtalidcarbonsäure (4), durch conc. NO_3H zur Phtalonsäure (5) aufgespalten (A. **334**, 342):

$$(1)\ C_6H_4\langle{}^{CH:COH}_{CH:COH} \rightarrow (2)\ C_6H_4\langle{}^{CCl_2.CO}_{CCl_2.CO} \rightarrow (3)\ C_6H_4\langle{}^{CCl_2}_{CCl_2}\rangle CO - \begin{cases} \xrightarrow{(4)} C_6H_4\langle{}^{CH-CO_2H}_{CO}\rangle O \\ \xrightarrow{(5)} C_6H_4\langle{}^{CO.COOH}_{COOH} \end{cases}$$

3. Ein Uebergang des Naphtalinkerns in den Indenkern ist auch bewirkt worden durch Einwirkung von flüssiger salpetriger Säure auf α-Naphtochinon; dabei entsteht zunächst Diketohydrindennitrosit, welches bei vorsichtiger Behandlung mit Wasser in α,γ-Diketohydrinden (S. 620) übergeht (B. **33**, 543):

$$C_6H_4\langle{}^{CO-CH}_{CO-CH} \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C{:}N_2O_3 \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle CH_2.$$

4. Perchlornaphtalin wird beim Erwärmen mit $SbCl_5$ auf 280—300° in Perchlorbenzol, Tetrachlormethan und Hexachloraethan zerlegt (B. **9**, 1486):

$$C_6Cl_4\langle{}^{CCl=CCl}_{CCl=CCl} \xrightarrow{Cl} C_6Cl_6 + {}^{CCl_4}_{CCl_4} + {}^{CCl_3}_{CCl_3}$$

Perchlornaphtalin.

5. Aufspaltung durch Reduction in alkalischer Lösung. Der Ringspaltung der Salicylsäure (S. 49) analog ist diejenige, welche die 2,1- und 2,3-Oxynaphtoësäure (S. 649) durch Einwirkung von Natrium auf die alkoholischen Lösungen erleiden (A. **286**, 268):

$$C_6H_4\langle{}^{C(COOH):COH}_{CH=CH} \rightarrow C_6H_4\langle{}^{CH_2COOH\ \ COOH}_{CH_2 - CH_2} \leftarrow {}^{OH.C=CH}_{COOH.C=CH}\rangle C_6H_4$$

2-Oxy-1-naphtoësäure — o-Phenylenessigpropionsäure — 2-Oxy-3-naphtoësäure.

6. Eine eigentümliche Spaltung erleiden Naphtalindisulfosäuren, Naphtylamin- und Naphtolsulfosäuren, welche die Substituenten in 1,3-Stellung enthalten, indem sie beim Schmelzen mit Kali o-Toluylsäure liefern (B. **28**, R. 364; A. **350**, 253):

$$C_6H_4\langle{}^{C(SO_3H):CH}_{CH=C(SO_3H)} \rightarrow C_6H_4\langle{}^{COOH}_{CH_3}$$

Naphtalin-1,3-disulfosäure — o-Toluylsäure.

Aehnlich bilden 1,3,6- und 1,3,8-Naphtalintrisulfosäure beim Schmelzen mit Kali: m-Kresol (Ch. Ztg. 1895, Nr. 48).

Das **Naphtalin** $C_{10}H_8$, F. 79⁰, Kp. 218⁰, findet sich im Steinkohlenteer und wird aus dem von 180—300⁰ destillirenden Teil durch Auskrystallisiren gewonnen. Man reinigt es durch Destillation mit Wasserdampf und Sublimation. Auch in einigen aetherischen Oelen ist Naphtalin aufgefunden worden (C. 1902 II, 1117; 1907 I, 1413). Es ist in kaltem Alkohol schwer, in Aether und heissem Alkohol leicht löslich, krystallisirt und sublimirt in glänzenden Blättern. Naphtalin ist ausgezeichnet durch seine grosse Flüchtigkeit und besitzt einen characteristischen Geruch. Mit *Pikrinsäure* bildet es eine krystallinische Doppelverbindung $C_{10}H_8.C_6H_2(NO_2)_3OH$, F. 149⁰ (Fritzsche, J. **1857**, 456); ähnliche Doppelverbindungen liefern m- und p-Dinitrobenzol, Trinitrobenzol, Trinitrotoluol u. a. m.

Technisch wird Naphtalin zur Darstellung von Phtalsäure und Farbstoffen verwandt. Es dient ferner zur Carburirung von Wassergas; wegen seiner stark antiseptischen Eigenschaften, sowie der betäubenden Wirkung auf niedere Tiere wird es als Mittel gegen Schimmelpilze, Krätze, Motten u. s. w. angewandt.

Vermöge seiner ungesättigten Bindungen addirt das Naphtalin unter geeigneten Bedingungen Wasserstoff und Chlor; die dadurch entstehenden Verbindungen werden im Verein mit den anderen Hydronaphtalinderivaten zum Schluss der Naphtalingruppe beschrieben. Durch Halogen, Salpetersäure, Schwefelsäure wird das Naphtalin, analog dem Benzol, chlorirt, nitrirt, sulfurirt. Ueber Oxydationsproducte des Naphtalins s. S. 626.

Homologe Naphtaline. Die methylirten Naphtaline finden sich im Steinkohlenteer und im Erdöl (C. 1898 I, 812; 1899 II, 118). Alkylirte Naphtaline werden ferner erhalten aus Bromnaphtalinen mit Alkylhalogeniden und Natrium, aus Naphtalin mit Alkyljodiden oder -bromiden und $AlCl_3$, sowie durch Reduction der Acylnaphtaline mit Wasserstoff und fein verteiltem Nickel bei 180⁰, oder mit HJ und rotem Phosphor (C. 1908 I, 2100; II, 948):

α-Methylnaphtalin . .	$C_{10}H_7$-α-CH_3	F. —20⁰	Kp. 240—243⁰
β-Methylnaphtalin . .	$C_{10}H_7$-β-CH_3	» +32,5⁰	» 241—242⁰ [1])
1,4-Dimethylnaphtalin .	$C_{10}H_6$-1,4-$(CH_3)_2$. . .	flüssig	» 262—264⁰ [2])
α-Aethylnaphtalin . .	$C_{10}H_7$-α-C_2H_5	»	» 258⁰
β-Aethylnaphtalin . .	$C_{10}H_7$-β-C_2H_5	F. —19⁰	» 251⁰
α-n-Propylnaphtalin . .	$C_{10}H_7$-α-$(CH_2)_2CH_3$.	flüssig	» 274⁰
β-n-Propylnaphtalin . .	$C_{10}H_7$-β-$(CH_2)_2CH_3$ . .	»	» 278⁰
α-n-Butylnaphtalin . .	$C_{10}H_7$-α-$(CH_2)_3CH_3$ . .	»	» 282⁰
β-n-Butylnaphtalin . .	$C_{10}H_7$-β-$(CH_2)_3CH_3$ . .	»	» 284⁰
α-Isobutylnaphtalin. .	$C_{10}H_7$-α-$CH_2CH(CH_3)_2$.	»	» 137⁰(11mm)
β-Isobutylnaphtalin. .	$C_{10}H_7$-β-$CH_2CH(CH_3)_2$.	»	» 112⁰(6mm)
α-Phenylnaphtalin . .	$C_{10}H_7$-α-C_6H_5	F. 0⁰	» 325⁰
β-Phenylnaphtalin . .	$C_{10}H_7$-β-C_6H_5	» 102⁰	» 347⁰

[1]) B. **25**, R. 857; [2]) B. **28**, R. 619.

α- und β-Phenylnaphtalin sind durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Naphtalin unter Zusatz von $AlCl_3$ erhalten worden; ähnlich entsteht Nitrophenylnaphtalin, F. 129⁰, aus Nitrophenylnitrosaminnatrium mit Naphtalin (B. **29**, 168; vgl. S. 132). β-Phenylnaphtalin ent-

steht auch aus Brombenzol und Naphtalin beim Leiten der Dämpfe durch glühende Röhren, ferner durch Condensation von 2 Mol. Phenylglycol (S. 626) (B. **26**, 1119, 1748) und durch Destillation von β-Phenylhydroxy-α-naphtochinon mit Zinkstaub (A. **296**, 28). Auf die Constitution der beiden isomeren Phenylnaphtaline kann aus ihren Oxydationsproducten geschlossen werden: α-Phenylnaphtalin liefert o-Benzoylbenzoësäure, β-Phenylnaphtalin dagegen Phenyl-α-naphtochinon:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH{=\!=\!=}CH\\ C(C_6H_5){=}CH\end{array}\right. \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}COOH\\ CO.C_6H_5\end{array}\right. ; \quad C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH{=}CH\\ CH{=}C.C_6H_5\end{array}\right. \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO{-}CH\\ CO{-}C.C_6H_5\end{array}\right.$$

α-Phenylnaphtalin — o-Benzoylbenzoësäure — β-Phenylnaphtalin — Phenyl-α-naphtochinon.

Olefinnaphtaline: **α-Vinylnaphtalin** $C_{10}H_7.CH{:}CH_2$, $Kp._{15}$ 137°, aus α-Naphtylmagnesiumbromid und Acetaldehyd. **α-Allylnaphtalin** $C_{10}H_7.CH_2.CH{:}CH_2$, Kp. 266°, aus Allylbromid und α-Naphtylmagnesiumbromid; beim Erwärmen mit alkoh. KOH wird es in das isomere **α-Propenylnaphtalin** $C_{10}H_7.CH{:}CHCH_3$, $Kp._{10}$ 138°, umgelagert, das auch aus α-Naphtaldehyd (S. 648), Propionsäureanhydrid und Na-Propionat durch H_2O- und CO_2-Abspaltung entsteht (C. 1897 II, 800; 1908 II, 1779). **α- und β-Isopropenylnaphtalin** $C_{10}H_7.C({:}CH_2)CH_3$, α- $Kp._8$ 125°, β- F. 45—47°, $Kp._7$ 139°, entstehen aus α- und β-Naphtylmethylketon (S. 648) mit CH_3MgJ: die β-Verbindung direct, die α-Verbindung aus dem zunächst sich bildenden α-Naphtyldimethylcarbinol (S. 647) durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid (C. 1901 I, 1321).

Substituirte Naphtaline.

1. **Halogenderivate des Naphtalins.** Halogenderivate des Naphtalins entstehen 1. durch directe Substitution der H-Atome durch Halogene; 2. durch Ersatz von NH_2-Gruppen in Amidonaphtalinen durch Halogene mittelst der Diazoverbindungen (S. 62); 3. durch Ersatz von OH-, sowie auch von SO_3H- und NO_2-Gruppen in Oxy-, Nitro- oder Sulfosäurederivaten des Naphtalins durch Erhitzen mit PCl_5. Letztere Reaction kann zu Ortsbestimmungen bei Naphtalin- und Naphtolsulfosäuren verwertet werden.

Die Bindung der Halogene und ebenso der anderen Substituenten wie NO_2, SO_3H (vgl. B. **26**, 3028) ist im allgemeinen in den Naphtalinderivaten eine minder feste als in den entsprechenden Benzolabkömmlingen.

Fluornaphtaline $C_{10}H_7Fl$, α- Kp. 216°, β- F. 59°, Kp. 213°.

Chlornaphtaline $C_{10}H_7Cl$, α- Kp. 263°, β- F. 56°, Kp. 265°: α-Chlornaphtalin entsteht 1. beim Chloriren von kochendem Naphtalin, ferner 2. aus Naphtalindichlorid mit alkohol. Kali, 3. aus Naphtalin-α-sulfosäure mit PCl_5, 4. aus α-Amidonaphtalin; β-Chlornaphtalin wird aus β-Amidonaphtalin oder aus β-Naphtol gewonnen. **Dichlornaphtaline** $C_{10}H_6Cl_2$: es sind alle zehn möglichen Isomeren bekannt: 1,2- F. 35°, Kp. 281°; 1,3- F. 61°, Kp. 289°; 1,4- F. 68°, Kp. 287°; 1,5- F. 107°; 1,6- F. 48°; 1,7- F. 62°, Kp. 286°; 1,8- F. 83°; 2,3- F. 120°; 2,6- F. 135°, Kp. 285°: 2,7- F. 114° (B. **24**, 3475, R. 653, 704, 709; **26**, R. 536). **Trichlornaphtaline,** 14 Isomere, s. B. **29**, R. 227; C 1897 II, 551.

Pentachlornaphtalin $C_{10}H_3Cl_5$, F. 168°, **Perchlornaphtalin** $C_{10}Cl_8$, F. 203°, Kp. 403°.

Bromnaphtaline $C_{10}H_7Br$, α- F. 5°, Kp. 279°; β- F. 59°, Kp. 282°. **Jodnaphtaline** $C_{10}H_7J$, α-Verbindung Kp. 305°; β-Verbindung F. 54,5°. α-Jodnaphtalin wird auch durch Eintragen von Jod in eine Lösung von Quecksilberdinaphtyl $Hg(C_{10}H_7)_2$ in Schwefelkohlenstoff, sowie durch Jodiren von Naphtalin mit Jodschwefel und Salpetersäure (C. 1901 II, 750) gewonnen. **Bromjodnaphtaline** s. B. **29**, 1408. Ueber **Naphtyljodidchloride** $C_{10}H_7JCl_2$, **Jodosonaphtaline** $C_{10}H_7.JO$, **Jodonaphtaline** $C_{10}H_7JO_2$ und **Naphtylphenyljodiniumhydroxyd** $(C_{10}H_7)(C_6H_5)J.OH$ s. B. **29**, 1573; **33**, 692.

2. **Nitronaphtaline:** α-**Nitronaphtalin** $C_{10}H_7$-α-NO_2, F. 61°, Kp. 304°, gelbe Nadeln, entsteht bei der Behandlung von Naphtalin mit Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur (vgl. C. 1899 II, 707); es liefert mit PCl_5 erhitzt: α-Chlornaphtalin, durch Oxydation mit Chromsäure: v-Nitrophtalsäure, mit MnO_4K: s. S. 627. β-**Nitronaphtalin**, F. 79°, wird aus β-Nitronaphtylamin durch Ersatz der NH_2-Gruppe durch Wasserstoff, oder besser aus β-Diazonaphtalinnitrit $C_{10}H_7.N_2.O.NO$ mit Cu_2O gewonnen (B. **20**, 1494; **36**, 4157). Beim Erwärmen mit methylalkoholischem Kali werden α- und β-Nitronaphtalin über eine Reihe von Zwischenstufen in 1,4- und 1,2-Naphtochinonmonoxim bez. 4,1- und 2,1-Nitrosonaphtol (S. 646) umgelagert (A. **355**, 299). Verschiedene **Dinitronaphtaline** wurden durch Nitriren von Naphtalin bei höheren Temperaturen erhalten; Trennung der 1,5- und 1,8-Verbindung s. B. **29**, 1243, 1521: 1,5- (α-) Verbindung, F. 216°; 1,8- (β-) Verbindung, F. 170°; 1,6-**Dinitronaphtalin**, F. 161°, wird aus dem Dinitro-β-naphtylamin gewonnen (A. **335**, 142). Durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure in der Kälte werden alle drei eben erwähnten Dinitronaphtaline in Nitro-p-nitrosonaphtole umgelagert (A. **335**, 139, 145). Beim Erhitzen von 1,5- und 1,8-Dinitronaphtalin mit rauchender Schwefelsäure, zweckmässig unter Zusatz von reducirenden Mitteln entsteht *Naphtazarin* oder Dioxynaphtochinon (S. 644 u. B. **27**, R. 959). 1,8-Dinitronaphtalin liefert beim Erhitzen mit CNK sog. *naphtocyaminsaures* Kalium $C_{28}H_{17}N_8O_9K$. Das 1,3- (γ-) **Dinitronaphtalin**, F. 144°, wird aus Amidodinitronaphtalin durch Entamidiren gewonnen. Auch bei sehr niedrigen Temperaturen, —50 bis —55°, entstehen aus Naphtalin mit Salpetersäure verschiedene Dinitronaphtaline (B. **26**, R. 362). Durch längeres Kochen von Naphtalin oder Dinitronaphtalinen mit rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure (B. **28**, 367) entstehen **Tri-** und **Tetranitronaphtaline**; letztere explodiren zum Teil beim Erhitzen heftig.

3. **Nitrosonaphtaline:** **Mononitrosonaphtalin** $C_{10}H_7.NO$, F. 89°, Zers. 134°, wird durch Einwirkung von NOBr auf Quecksilberdinaphtyl oder durch Oxydation von α-Naphtylhydroxylamin (S. 634) mit Ag_2O oder PbO_2 gewonnen (B. **41**, 1937). 1,4-**Dinitrosonaphtalin**, bei 120° verpuffendes Pulver, entsteht aus α-Naphtochinondioxim (S. 646) durch Oxydation mit rotem Blutlaugensalz; ähnlich entsteht aus β-Naphtochinondioxim 1,2-**Dinitrosonaphtalin**, F. 127° (B. **19**, 349; **21**, 434; C. 1906 I, 1700).

4. **Amidonaphtaline, Naphtylamine.** a) Primäre Amine. Im Gegensatz zu den Anilinen werden die Naphtylamine leicht durch Erhitzen der Oxynaphtaline oder Naphtole mit Chlorzink-Ammoniak gewonnen (S. 83).

Sie entstehen ferner beim Verschmelzen der Naphtalinsulfosäuren mit Natriumamid. Auch Naphtalin selbst liefert beim Erhitzen mit Natriumamid auf 220°, bei Gegenwart von Phenol als Oxydationsmittel, α-Naphtylamin neben 1,5-Naphtylendiamin (B. **39**, 3011).

Die sauren Schwefligsäureester von Naphtolen und Naphtolderivaten werden durch Behandlung mit Ammoniak in wässeriger Lösung schon bei Temperaturen um 100° in Naphtylamine umgewandelt; andererseits werden die Amine durch Kochen mit Alkalibisulfitlösung wiederum in Schwefligsäureester der Naphtole zurückgeführt (J. pr. Ch. [2] **69**, 49):

$$C_{10}H_7.OSO_2Me \underset{SO_3HMe}{\overset{NH_3}{\rightleftarrows}} C_{10}H_7.NH_2.$$

α-**Naphtylamin** $C_{10}H_7$-α-NH_2, F. 50°, Kp. 300°, wird durch Reduction von α-Nitronaphtalin oder durch Erhitzen von α-Naphtol mit $ZnCl_2$- oder $CaCl_2$-Ammoniak auf 250° erhalten und bildet sich auch synthetisch beim Erhitzen von Anilin und Chlorzink mit Brenzschleimsäure (S. 625). Es krystallisirt in flachen Nadeln, besonders schön aus Anilin, färbt sich an der Luft rot, sublimirt leicht und besitzt einen unangenehmen stechenden Geruch. Es verhält sich im allgemeinen den Phenylaminen ganz ähnlich (vgl. S. 84). Durch Na in amylalkoholischer Lösung wird es zu α-Tetrahydronaphtylamin (S. 655) reducirt, durch Kochen mit Chromsäure zu α-Naphtochinon oxydirt. In den Lösungen der Salze des α-Naphtylamins erzeugen Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, Chromsäure, Silbernitrat, einen azurblauen Niederschlag (*Oxynaphtylamin* $C_{10}H_9NO$: A. **129**, 255).

In Derivaten des α-Naphtylamins kann die Amidogruppe wieder durch die Hydroxylgruppe ersetzt werden durch Behandlung mit schwefliger Säure und darauf mit Alkali (s. oben und C. 1900 II, 359).

β-**Naphtylamin**, F. 112°, Kp. 294°, aus β-Naphtol und $ZnCl_2$-Ammoniak, ist geruchlos und wird durch Eisenchlorid u. dgl. nicht gefärbt, durch Chamäleonlösung wird es zu Phtalsäure oxydirt. Durch Reduction liefert es β-Tetrahydronaphtylamin.

Secundäre und tertiäre Naphtylamine: Naphtylalkylamine entstehen analog den Alkylanilinen aus Naphtylaminen mit Halogenalkylen oder Erhitzen der HCl-Naphtylamine mit Alkoholen, ferner aus den Schwefligsäureestern der Naphtole durch Erhitzen mit primären und secundären aliphatischen Aminen (vgl. o.). Die Schwefligsäureester des β-Naphtols und seiner Derivate, nicht aber diejenigen des α-Naphtols reagiren in analoger Weise auch mit aromatischen Aminen (J. pr. Ch. [2] **70**, 345; **71**, 433). α-**Naphtylmethylamin** $C_{10}H_7NHCH_3$, Kp. 293°; α-**Naphtylaethylamin**, Kp. 303°; β-**Naphtyldimethylamin** $C_{10}H_7$-β-$N(CH_3)_2$, F. 46°, Kp. 305° (B. **13**, 2053; C. 1902 II, 1210). Beim Erhitzen von HCl-α- und -β-Naphtylamin mit Anilin und Chlorzink entstehen die **Phenylnaphtylamine** $C_{10}H_7.NH.C_6H_5$. α-**Naphtylphenylendiamine** siehe C. 1900 I, 348. Beim Erhitzen der Naphtylamine mit $ZnCl_2$ oder mit HCl auf 180—190°, oder mit α- und β-Naphtol entstehen verschiedene Dinaphtylamine. β,β-**Dinaphtylamin** $C_{10}H_7$-β-NH-β-$C_{10}H_7$, F. 171°, Kp. 471°, tritt als Nebenproduct bei der technischen Darstellung von β-Naphtylamin auf. Es zerfällt mit conc. Salzsäure auf 150° erhitzt in β-Naphtylamin und β-Naphtol. Mit Schwefel erhitzt liefert es das dem Thiodiphenylamin (S. 206) entsprechende **Thiodinaphtylamin** NH $(C_{10}H_6)_2S$. Durch Einwirkung von Schwefelsäure (80 pct.) auf β-Naphtylamin bei Gegenwart von Oxydationsmitteln entsteht durch Verkettung zweier Naphtalinkerne *Naphtidin* $(C_{10}H_6.NH_2)_2$ (B. **25**, R. 949) (S. 651).

Säurederivate der Naphtylamine gleichen denjenigen der Aniline (vgl. S. 95—110). α-**Naphtylsulfaminsäure** $C_{10}H_7.NHSO_3H$ s. C. 1904 II, 227.

Bemerkenswert ist das Verhalten der **Naphtylbenzolsulfamide** $C_{10}H_7.NH.SO_2$ C_6H_5, welche ein den Naphtolen (S. 637) ähnliches Verhalten zeigen, indem sie in Alkalien löslich sind, mit Diazosalzen in ganz ähnlicher Weise kuppeln u. s. w. (B. **27**, 2370). Ueber **Naphtylcarbaminchloraethylester** $C_{10}H_7$. $NH.COOC_2H_4Cl$ und deren Umsetzungsproducte vgl. B. **25**, R. 9. α-Naphtylaminabkömmlinge der Bernstein-, Wein- und Citronensäure siehe B. **29**, R. 184.

Substituirte Naphtylamine: Halogensubstituirte Naphtylamine bilden sich durch directe Substitution oder aus den substituirten Naphtolen mit NH_3 (vgl. C. 1900 I, 815).

Nitrirt man Acet-α-naphtylamin und verseift darauf, so entstehen 1,2- und 1,4-**Nitronaphtylamin.** Die 1,4-Verbindung, F. 191°, giebt durch Oxydation α-Naphtochinon; durch Eliminirung der NH_2-Gruppe: α-Nitronaphtalin, durch Kochen mit Kalilauge: 1,4-Nitronaphtol (B. **19**, 796; **25**, R. 432); die 1,2-Verbindung, F. 144°, liefert β-Nitronaphtalin (S. 631) und 2,1-Nitronaphtol (S. 638).

Durch Nitriren von Acet-β-naphtylamin und Verseifen der Acetverbindung entsteht 1-**Nitro**-2-**naphtylamin,** F. 127°, welches mit N_2O_3 und Alkohol α-Nitronaphtalin liefert. Durch Eintragen von salpetersaurem β-Naphtylamin in conc. SO_4H_2 entstehen 5,2- und 8,2-**Nitronaphtylamin** (B. **25**, 2076). 2-**Nitro**-1-**naphtylamin,** F. 144°, s. B. **39**, 2541.

Naphtylendiamine: Diamidonaphtaline, Naphtylendiamine sind durch Reduction von Dinitro- und Nitroamidonaphtalinen, ferner durch Spaltung von Amidoazonaphtalinen, aus Dioxy- und Amidooxynaphtalinen durch Erhitzen mit NH_3, sowie durch Verschmelzen der Naphtylamine mit Natriumamid erhalten worden (B. **21**, R. 839; **22**, R. 42; **26**, 188; **39**, 3012). Die o-Naphtylendiamine eignen sich wie die o-Phenylendiamine zu Condensationsreactionen, indem sie *Naphtoderivate heterocyclischer Ringe* (vgl. S. 118) bilden. Den o-Naphtylendiaminen gleichen hierin in vieler Hinsicht die 1,8- oder *Peri*verbindungen (S. 623).

1,2-**Naphtylendiamin,** F. 98°, aus β-Nitro-α-naphtylamin und aus β-Naphtochinondioxim (S. 646) durch Reduction gewonnen, und 2,3-**Naphtylendiamin,** F. 191°, aus 2,3-Dioxynaphtalin mit NH_3 bei 240°, geben mit N_2O_3 *Naphtoazimide*, mit Carbonsäuren *Anhydrobasen*, mit o-Diketonen *Chinoxaline* u. s. w. (B. **25**, 2714; **26**, 188; **27**, 761). Ganz ähnliche Heteroringbildungen (C. 1901 II, 447; 1902 I, 353; A. **365**, 53) zeigt das 1,8- (Peri-) **Naphtylendiamin,** F. 67°, aus 1,8-Dinitro- oder 1,8-Dioxynaphtalin; jedoch condensirt es sich im Gegensatz zu den o-Diaminen nicht mit o-Diketonen, wie Phenanthrenchinon, zu *Azinen* (B. **22**, 861).

1,3-**Naphtylendiamin,** F. 96° (B. **28**, 1953) ist kernsynthetisch durch Einwirkung von conc. SO_4H_2 auf γ-Phenyl-β-iminobutyronitril gewonnen worden (S. 625). 1,3- (m-) Naphtylendiaminderivate erhält man auch aus Naphtylaminsulfosäuren (S. 635), welche die SO_3H-Gruppe in Metastellung zum NH_2 enthalten, durch Einwirkung von Aminen.

1,4-**Naphtylendiamin,** F. 120°, durch Spaltung von α-Amidoazonaphtalin mit Zn und Salzsäure oder aus α-Nitroamidonaphtalin gewonnen, bildet mit $FeCl_3$ α-Naphtochinon, mit Chlorkalk Naphtochinondichlorimin.

1,5-**Naphtylendiamin,** F. 189°, ist auch aus α-Naphtylamin, 1,6-**Naphtylendiamin,** F. 78°, aus β-Naphtylamin durch Verschmelzen mit $NaNH_2$ erhalten worden (B. **39**, 3021).

1,7-**Naphtylendiamin,** F. 117°, s. B. **25**, 2082. 2,6-**Naphtylendiamin,** F. 216°, s. A. **323**, 130. 2,7-**Naphtylendiamin,** F. 159°, J. pr. Ch. [2] **69**. 8.)

5. Diazo- und Azoverbindungen des Naphtalins: Durch Einwirkung von salpetriger Säure oder Natriumnitrit auf die Salze der Naph-

tylamine entstehen Diazoverbindungen des Naphtalins, welche den Benzoldiazoverbindungen (S. 133) analog mit Anilinen und Phenolen Azofarbstoffe bilden. Bemerkenswert ist, dass bei der Kuppelung von Diazoniumsalzen mit Naphtylaminen auch bei Abwesenheit von Mineralsäuren die jedenfalls intermediär auftretenden Diazoamidoverbindungen nicht festgehalten werden können. Dagegen entstehen aus α- und β-Naphtalindiazoniumchlorid und Anilin α- und β-**Naphtalindiazoamidobenzol**, *Naphtylphenyltriazen* $C_{10}H_7N:N.NHC_6H_5$, F. 84° und 150° u. Z. α-Naphtylphenyltriazen ist auch durch Umsetzung von α-**Diazonaphtalinimid**, α-*Naphtylazid* $C_{10}H_7N_3$, F. 12°, mit Phenylmagnesiumbromid und von Diazobenzolimid mit α-Naphtylmagnesiumbromid erhalten werden (B. **40**, 2400). β-**Diazonaphtalinimid**, F. 33°, s. C. 1908 I, 527; J. pr. Ch. [2] **76**, 461. 1-**Nitro-2-diazonaphtalinimid** $C_{10}H_6[1]NO_2[2]N_3$, F. 117°, zerfällt beim Erwärmen mit Alkohol oder Eisessig in N_2 und 1,2-Dinitrosonaphtalin (C. 1908 I, 526). β-**Diazonaphtalinsäure**, β-*Naphtylnitramin* $C_{10}H_7$-β-$NH.NO_2$ (vgl. S. 120) giebt durch Umlagerung 2-Amido-1-Nitronaphtalin (B. **30**, 1262).

Azonaphtaline: Die Reduction der Nitronaphtaline zu Azoxy- und Azonaphtalinen verläuft weit weniger glatt als bei den Nitrobenzolen. α-Nitronaphtalin giebt bei der Reduction mit Zinkstaub in neutraler Lösung neben Naphtylhydroxylamin $C_{10}H_7[\alpha]NHOH$, F. 72° u. Z., αα-**Azoxynaphtalin** $C_{10}H_7[\alpha]N_2O[\alpha]C_{10}H_7$, F. 127°; letzteres liefert durch weitere Reduction mit Zinkstaub und Alkali αα-**Azonaphtalin** $C_{10}H_7[\alpha]N:N[\alpha]C_{10}H_7$, F. 190°, rote Nadeln, das auch durch Entamidiren von Amidoazonaphtalin gewonnen wurde (A. **321**, 61). ββ-**Azonaphtalin** $C_{10}H_7[\beta]N:N[\beta]C_{10}H_7$, F. 208°, rote Blätter, entsteht neben Dinaphto-orthodiazin $\begin{matrix}C_{10}H_6-N\\ \vdots \qquad \vdots\\ C_{10}H_6-N\end{matrix}$ und 2,2-Diamido-1,1-dinaphtyl (s. unten) durch Reduction von β-Nitronaphtalin (B. **36**, 4153).

Benzolazonaphtalin $C_{10}H_7.N_2C_6H_5$, F. 65°, o-**Toluolazonapthalin** $C_{10}H_7.N_2C_7H_7$, F. 52° (B. **26**, 143). **Naphtylazoacetessigester** $C_{10}H_7.N_2.CH(COCH_3)CO_2R$ (?), F. 94°, aus Diazonaphtalinchlorid mit Natracetessigester, wird durch Kali in Naphtylazoaceton, durch Säurespaltung in Naphtylazoessigsäure übergeführt (B. **25**, R. 571).

Amidoazonaphtaline: α-**Amidoazonaphtalin** $C_{10}H_7$-α-N_2-α-$C_{10}H_6$-α_1-NH_2, F. 175°, wird durch Vermischen einer Lösung von 2 Mol. HCl-Naphtylamin mit 1 Mol. Natriumnitrit erhalten, indem sich das zunächst entstehende Diazoamidonaphtalin $C_{10}H_7N_2.NHC_{10}H_7$ umlagert. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wird α-Amidoazonaphtylamin in α-Naphtylamin und 1,4-Naphtylendiamin zerlegt; beim Erhitzen mit HCl-Naphtylamin geht es in *Naphtalinrot*, einen Safraninfarbstoff, über. β-**Amidoazonaphtalin**, F. 156°, aus β-Naphtylamin (B. **19**, 1282).

α-**Naphtylaminazobenzolsulfosäure** $C_6H_4(SO_3H).N_2.C_{10}H_6.NH_2$, aus Sulfanilsäure mit HCl-α-Naphtylamin, wird durch Kali orange, durch Säuren *rot* gefärbt (Reaction auf salpetrige Säure).

Die o-Azoverbindungen der β-Naphtylarylamine, wie **Benzolazo-β-naphtylphenylamin** $C_{10}H_6\begin{cases}[1]N:N.C_6H_5\\ [1]NH.C_6H_5\end{cases}$, geben durch Oxydationsmittel *Ammoniumbasen* der *Pseudoazimidgruppe*, durch Erhitzen mit starken Mineralsäuren unter Anilinabspaltung *Naphtophenazine* (A. **28**, 328):

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}N:NC_6H_5\\ NHC_6H_5\end{matrix}\right. \xrightarrow{O} C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}N\\ N\end{matrix}\right\rangle NC_6H_5 \ (HO,\ C_6H_5); \quad C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}N:NC_6H_5\\ NHC_6H_5\end{matrix}\right. \xrightarrow{-C_6H_5NH_2} C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}N\\ |\\ N\end{matrix}\right\rangle C_6H_4.$$

Ueber die Constitution der Einwirkungsproducte von Diazosalzen auf β-Naphtylamine, deren Salze wahrscheinlich als β-Naphtochinonderivate aufzufassen sind, vgl. S. 201.

6. Hydrazinverbindungen des Naphtalins: dem Hydrazobenzol entspricht **α,α-Hydrazonaphtalin** $C_{10}H_7NH.NHC_{10}H_7$, F. 275°, das aus Azonaphtalin durch Reduction mit alkoh. Natronlauge und Zinkstaub entsteht und beim Erwärmen mit Salzsäure in ein Gemisch von 4,4-*Diamido*-1,1-*dinaphtyl* oder *Naphtidin* (S. 651) und 1,1-*Diamido-2,2-dinaphtyl* oder *Dinaphtylin* (S. 651) umgelagert wird (B. **38**, 136); **β,β-Hydrazonaphtalin,** F. 141°, wird sowohl durch Säuren als durch Alkalien in 2,2-*Diamido*-1,1-*dinaphtyl* umgelagert (vgl. Benzidinumlagerung S. 147).

Naphtylhydrazine $C_{10}H_7.NHNH_2$, α-Verbindung, F. 117°, β-Verbindung, F. 125°, entstehen aus den Diazochloriden der beiden Naphtylamine durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure (B. **19**, R. 303) und werden auch aus den Naphtolen durch Erhitzen mit Hydrazinhydrat und Hydrazinsulfit erhalten (B. **31**, 2909). Sie verbinden sich mit Aldehyden und Ketonen zu Hydrazonen, welche durch Condensation *Naphtindol*derivate bilden, und weisen überhaupt die gleichen Abkömmlinge und Heteroringbildungen auf wie die Phenylhydrazine (vgl. S. 153—163) (B. **19**, R. 831; **22**, R. 672 u. a); über β-Naphtylhydrazone von Zuckerarten vgl. B. **35**, 1841. 2,3-**Naphtylendihydrazin** $C_{10}H_6[2,3](NHNH_2)_2$, F. 156°, s. B. **38**, 266; J. pr. Ch. [2] **76**, 205.

7. **Sulfosäuren:** Beim Erwärmen von Naphtalin mit Schwefelsäure entstehen α- und β-**Naphtalinsulfosäure** und zwar bei niedriger Temperatur (80°) vorwiegend α-Säure, F. 88°, bei höherer Temperatur (160°) und Ueberschuss von SO_4H_2 mehr β-Säure, F. 124°; die α-Säure wandelt sich beim Erhitzen mit Schwefelsäure in die β-Säure um. Die freien Säuren sind zerfliessliche, krystallinische Substanzen, man trennt die beiden Säuren von einander mittelst der Calcium- oder Bleisalze (C. 1909 II, 1560). Die α-Säure zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 200° in Naphtalin und Schwefelsäure, während die β-Säure dabei unverändert bleibt. α-Sulfosäurechlorid, F. 66°, $Kp._{13}$ 195°, β-Sulfosäurechlorid, F. 78° $Kp._{13}$ 201° (B. **35**, 3779). Bei längerem Erhitzen von Naphtalin mit conc. SO_4H_2 entstehen zwei isomere Disulfosäuren: 2,6- und 2,7-**Naphtalindisulfosäure,** die man durch Krystallisation ihrer Chloride aus Benzol trennt (B. **9**, 592). Weitere Naphtalindisulfosäuren wurden durch Sulfirung der Naphtalinmonosulfosäuren, durch Oxydation von Thionaphtolsulfosäuren, aus den Naphtylamindisulfosäuren u. a. m. erhalten; nach ähnlichen indirecten Methoden wurden auch eine Reihe isomerer **Naphtalindisulfosäuren** dargestellt (B. **24**, R. 654, 707, 715; **27**, R. 81; **32**, 3186). **Chlornaphtalinsulfosäuren** sind teils durch Sulfuriren der Chlornaphtaline, teils aus den Naphtylaminsulfosäuren durch Ersatz der NH_2-Gruppe durch Halogen erhalten worden (B. **24**, R. 658, 707 u. f.; **25**, 2479; Ch. Ztg. 1895, 1114). **Nitronaphtalinsulfosäuren** werden durch Sulfiren der Nitronaphtaline oder Nitriren der Sulfosäurechloride gewonnen (B. **26**, R. 536).

Naphtylaminsulfosäuren sind zum Teil technisch wichtig, indem sie mit Tetrazokörpern der Benzidinreihe combinirt wertvolle Farbstoffe liefern.

a) α-Naphtylamin mit übersch. conc. SO_4H_2 bei 130° behandelt, liefert zunächst 1,4-**Naphtylaminsulfosäure, Naphtionsäure,** die auch aus Nitronaphtalin mit Ammoniumsulfit durch gleichzeitige Reduction und Sulfirung entsteht (A. **78**, 31; Ch. Ztg. 1895, 1114); die Säure krystallisirt mit $^1/_2H_2O$, ist schwer löslich in Wasser, Na-Salz $C_{10}H_6(NH_2)$

$SO_3Na + 4H_2O$; mit der Tetrazoverbindung des Benzidins combinirt bildet sie das *Congorot*. Durch Spaltung mit Zinn und Salzsäure erhält man aus letzterem: 1,2-Naphtylendiamin-4-sulfosäure. Weitere Naphtylendiaminsulfosäuren vgl. B. **29**, 1978; C. 1909 II, 1950.

Bei längerem Erwärmen von α-Naphtylamin mit SO_4H_2 auf 130° entsteht statt der 1,4-Säure die 1,5-**Naphtylaminsulfosäure**, *Naphtalidinsäure*, und auch diese weicht schliesslich der 1,6-Säure (B. **26**, R. 534). 1,8- oder peri-**Naphtylaminsulfosäure** entsteht aus der peri-Nitrosulfosäure. Die Säure selbst sowie ihre Derivate zeigen Neigung zur Wasserabspaltung, indem sich sog. Sultame bilden, z. B.: **Naphtsultam** $C_{10}H_6\langle{}^{SO_2}_{NH}$, F. 178°, aus der Säure mit $POCl_3$ (C. 1908 I, 848). 1,8-**Naphtsultam-2,4-disulfosäure** $(SO_3H)_2C_{10}H_4\langle{}^{SO_2}_{NH}$, 1,8-**Naphtsultamtrisulfosäure** $(SO_3H)_3C_{10}H_3\langle{}^{SO_2}_{NH}$ (B. **27**, 2137), **Nitronaphtsultame** s. C. 1909 II, 83. Durch Verschmelzen dieser Sultame mit Kali erhält man peri-Amidonaphtolderivate, bei höherer Temperatur 1,8-Dioxynaphtaline (B. **28**, R. 636).

Dimethyl-α-naphtylaminsulfosäuren $(CH_3)_2NC_{10}H_6SO_3H$ vgl. B. **35**, 976. Mit Aldehyden condensiren sich naphtionsaure Salze sehr leicht zu RCH:N $C_{10}H_6SO_3Me$ (C. 1901 II, 903).

b) Durch Sulfurirung von β-Naphtylamin entstehen je nach der angewandten Temperatur vier verschiedene isomere β-Naphtylaminsulfosäuren (A. **275**, 262):

SO_3H, NH_2	HO_3S, NH_2	SO_3H, NH_2	HO_3S, NH_2
α-Säure (Badische Säure)	β-Säure (Brönner'sche Säure)	F- oder δ-Säure	γ-Säure (Dahl'sche Säure),

die auch aus den entsprechenden Naphtolsulfosäuren (S. 640) mit NH_3 gewonnen werden. Wertvoll sind besonders die β- und die F- oder δ-Säure, welche mit o-Tetrazoditolyl combinirt schöne rote, blaustichige Farbstoffe liefern. Technisch wichtig sind ferner nech einige β-Naphtylamindisulfosäuren:

SO_3H, SO_3H, NH_2	SO_3H, HO_3S, NH_2	SO_3H, HO_3S, NH_2
Amidosulfosäure G. (B. **24**, R. 716)	Amidosulfosäure R. (B. **24**, R. 707)	δ-Amidosulfosäure (B. **24**, R. 715).

Ueber weitere β-Naphtylamidopolysulfosäuren s. B. **27**, 1193. In denjenigen β-Naphtylaminsulfosäuren, welche eine Sulfogruppe in m-Stellung zur NH_2-Gruppe enthalten, wird beim Erhitzen mit Aminen die Sulfogruppe leicht durch den Aminrest ersetzt (B. **28**. R. 311).

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Naphtionsäure (s. o.) entsteht: 1,4-**Diazonaphtalinsulfosäure**, **Diazonaphtionsäure** $C_{10}H_6\{{}^{[1]SO_2}_{[4]N_2}\rangle O$, welche durch Paarung mit α-Naphtol den Farbstoff Roccelin, mit α-Naphtol-α-sulfosäure das Azorubin S liefert. Durch Paarung verschiedener **Azonaphtalindiazosulfosäuren**, wie $C_{10}H_7.N_2.C_{10}H_5\langle{}^{N_2}_{SO_2}\rangle O$ mit Naphtolsulfosäu-

ren entstehen Azoschwarzfarbstoffe, wie Naphtolschwarz, Wollschwarz u. a.

8. Naphtalinsulfinsäuren entstehen durch Reduction der Sulfosäurechloride, durch Behandlung der Naphtalindiazoniumsalze mit SO_2 und Cu-Pulver, sowie durch Einwirkung von SO_2 auf Naphtalin bei Gegenwart von $AlCl_3$ (vgl. S. 132 u. B. **32**, 1141; **41**, 3319): **α-Naphtalinsulfinsäure** $C_{10}H_7.SO_2H$, F. 84°, β-Säure, F. 105° (B. **26**, R. 271), verhalten sich ganz ähnlich wie die Benzolsulfinsäuren (B. **25**, 230). Aus den Salzen wurden mit Alkylbromiden gemischte Naphtylsulfone dargestellt (B. **29**, R. 979).

9. **Naphtole**: Die Oxyderivate des Naphtalins, die Naphtole, zeigen im Allgemeinen ein ähnliches Verhalten wie die Phenole, jedoch ist die Hydroxylgruppe in den ersteren leichter beweglich; mit Ammoniak erhitzt bilden sie glatt Naphtylamine. Auch tritt die Ester- und Aetherbildung (B. **15**, 1427; C. 1900 I, 131, 349) bei den Naphtolen leichter ein als bei den Phenolen. Naphtole finden sich im Steinkohlenteer (A. **227**, 143).

α-Naphtol $C_{10}H_7$-α-OH, F. 94°, Kp. 278—280°, entsteht aus α-Naphtalinsulfosäure durch Schmelzen mit Kali, und aus α-Naphtylamin mittelst der Diazoverbindung. Bemerkenswert ist seine Bildung durch Erhitzen von Phenylisocrotonsäure (S. 625). α-Naphtol ist auch in heissem Wasser schwer löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether, krystallisirt in glänzenden Nadeln, riecht phenolartig und ist leicht flüchtig. Eisenchlorid fällt aus der wässerigen Lösung violette Flocken von Dinaphtol $(C_{10}H_6OH)_2$; alkalische Jodlösung erzeugt eine Violettfärbung (β-Naphtol bleibt dabei farblos C. 1902 II, 281); mit salpetriger Säure entstehen 2,1- und 4,1-Nitrosonaphtol (S. 646); Chlor in eisessigsaurer Lösung liefert verschiedene gechlorte Naphtole und Ketohydronaphtaline; mit ClONa in alkalischer Lösung bildet sich 2-Chlor-α-naphtol (B. **44**, 856), mit Sulfurylchlorid 4-Chlor-α-naphtol (B. **44**, 1337); ClO_3K und HCl giebt Dichlornaphtochinon (A. **152**, 301); Reduction mit Na und Alkohol führt in ar-Tetrahydronaphtol (S. 655) über, Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung spaltet zu o-Carbophenylglyoxylsäure (S. 626). Acetverbindung $C_{10}H_7$-α-OC_2H_3O, F. 46°. Carbonat, Phosphat vgl. B. **28**, 3049.

β-Naphtol $C_{10}H_7$-β-OH, F. 122°, Kp. 286°, aus β-Naphtalinsulfosäure oder β-Naphtylamin gewonnen, ist in heissem Wasser leicht löslich, krystallisirt in Blättchen. Die Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt und scheidet dann ebenfalls ein Dinaphtol aus. Mit salpetriger Säure bildet β-Naphtol 1,2-Nitrosonaphtol (S. 646). Acetverbindung $C_{10}H_7$-β-OC_2H_3O, F. 70°. Beim Vermischen der Eisessiglösungen von β-Naphtol und Quecksilberacetat fällt: β-Oxynaphtylquecksilberacetat $C_{10}H_6(OH).Hg.OCOCH_3$ (B. **31**, 2624).

Ein Wismutsalz des β-Naphtols wird unter dem Namen *Orpholum* als Darmantisepticum empfohlen.

Naphtolalkylaether entstehen aus den Naphtolen beim Erhitzen mit Alkoholen und Salzsäure oder Schwefelsäure auf 150°, oder aus den Naphtolalkalisalzen mit Halogenalkylen oder alkylschwefelsauren Salzen (B. **34**, 3172). **α-Naphtolaethylaether**, Kp. 277°. **β-Naphtolmethylaether** und **-aethylaether**, F. 52° nnd 37°, werden unter den Namen Jara-Jara und Nerolin als Par-

fümeriemittel in den Handel gebracht (B. **26**, 2706; C. 1898 I, 893). α- und β-**Dinaphtylaether**, F. 110° und 106° (B. **13**, 1840; **14**, 195; C. 1906 I, 364). α- und β-**Naphtylphenylaether**, F. 55° und 93°, aus den Diazonaphtalinen mit Phenol (C. 1902 II, 1470). — α- und β-**Naphtoxyessigsäure** $C_{10}H_7OCH_2COOH$ vgl. B. **34**, 3191.

Homologe Naphtole, wie 2,1- und 3,1-**Methylnaphtol** $C_{10}H_6(CH_3)OH$, F. 80° und 92°, sind aus Phenyl-α- und -β-methylisocrotonsäure gewonnen worden (A. **255**, 272). 1,4-**Dimethyl-3-naphtol** $C_{10}H_5(CH_3)_2OH$, F. 136°, entsteht aus *Santonin* (s. d.) (B. **28**, R. 116, 619; **31**, 1675). 1,2-**Methylnaphtol** $C_{10}H_6[1]CH_3[2]OH$, F. 110°, aus β-Dinaphtolmethan (S. 652) durch Reduction mit Zinkstaub und Natronlauge (vgl. S. 214). In sehr eigenartiger Weise wirkt salpetrige Säure auf 1,2-Methylnaphtol und seine Substitutionsproducte ein. Es entstehen hierbei je nach den Bedingungen o-Chinitrole oder o-Methylenchinone (vgl. S. 309f.). 1,2-**Methylnaphtochinitrol** $C_{10}H_6[2]:O[1](NO_2)CH_3$, F. 60°, giebt beim Erhitzen über den Schmp. unter Abspaltung von Stickoxyden 1,2-**Methylnaphtochinol** $C_{10}H_6[2]:O[1](OH)CH_3$, F. 89°, das auch direct aus dem 1,2-Methylnaphtol durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessig erhalten wird (C. 1907 II, 1415). 1,2-**Naphtomethylenchinon** $C_{10}H_6[2]:O[1]:CH_2$, F. 132°, gelbe Nadeln, zeigt die gleiche auffallende Reactionsträgheit der o-Methylenchinone der Benzolreihe (B. **39**, 435; vgl. auch B. **41**, 2614).

Substituirte Naphtole: Substituirte α-Naphtole werden auf synthetischem Wege aus substituirten Phenylisocrotonsäuren erhalten (vgl. B. **26**, R. 537). Im übrigen werden sie nach ähnlichen Methoden gewonnen wie die substituirten Phenole (S. 191).

Nitronaphtole: 4,1-**Nitronaphtol** $C_{10}H_6[4](NO_2)[1]OH$, F. 164°, 2,1-**Nitronaphtol** $C_{10}H_6[2]NO_2[1]OH$, F. 195°, entstehen durch Oxydation von 4,1- bez. 2,1-Nitrosonaphtol (S. 646) mit Ferridcyankalium oder Salpetersäure (B. **25**, 973), oder durch Kochen der entsprechenden Nitronaphtylamine mit Kalilauge. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf diese Nitronaphtole, oder auf Naphtalin-α-sulfosäure, α-Naphtylamin, α-Naphtoldisulfosäure (A. **152**, 299) entsteht: 2,4-**Dinitro-α-naphtol**, F. 138°. Es ist in Wasser fast unlöslich, schwer löslich in Alkohol und Aether, zerlegt kohlensaure Alkalien und bildet mit 1 Aeq. der Basen gelbe Salze, die Seide goldgelb färben. Das Natriumsalz $C_{10}H_5(NO_2)_2ONa+H_2O$ findet in der Färberei als *Naphtalingelb* oder *Martiusgelb* Anwendung, dient auch zum Färben von Nahrungsmitteln. Das Kaliumsalz der Dinitronaphtolsulfosäure $C_{10}H_4(NO_2)_2\begin{cases}[1]OK\\ [8]SO_3K\end{cases}$ (B. **24**, R. 709), welche durch Nitriren von Naphtoltrisulfosäure gewonnen wird, bildet das *Naphtolgelb*. **Trinitro-α-naphtol**, *Naphtopikrinsäuren* s. B. **31**, 2420; **32**, 2877.

Durch Oxydation von α-Nitroso-β-naphtol (S. 646), oder aus Nitro-β-naphtylamin mit Kali entsteht **α-Nitro-β-naphtol**, F. 103°. Andere Nitro-β-naphtole und -naphtolaether s. B. **25**, 2079, R. 670; **31**, 2418.

Amidonaphtole erhält man durch Reduction von Nitronaphtolen, durch Spaltung von Naphtolazoverbindungen (s. u.), aus Dioxynaphtalinen mit NH_3, aus Naphtylaminsulfosäuren durch Kalischmelze, aus Naphtolsulfosäuren, sowie auch direct aus Naphtolen durch Verschmelzen mit Natriumamid (B. **39**, 3006). In den isonuclearen, namentlich den 1,3-Amidonaphtolen ist die NH_2-Gruppe viel leichter beweglich als in den heteronuclearen Isomeren. 1,4-**Amidonaphtol** $C_{10}H_6(NH_2).OH$, durch Reduction von 1,4-Nitronaphtol oder Spaltung von α-Naphtolorange $C_{10}H_6(OH)N_2.C_6H_4SO_3H$ (s. u.) erhalten, ist sehr unbeständig, giebt durch Oxydation α-Naphtochinon. Aethylaether

$C_{10}H_6(OC_2H_5)NH_2$, F. 96°; Formyl-4-amido-1-naphtol, F. 168° (C. 1904 I, 769); 4-Acetamido-1-naphtol, *Naphtacetol*, F. 187°, eignet sich besonders zur Herstellung echter Naphtolazofarbstoffe (S. 640); 4-Acetamino-1-naphtolaethylaether, *Naphtacetin*, F. 189° (B. **25**, 3059). 2-**Amido-α-naphtol**, aus 2,1-Nitronaphtol, oxydirt sich an der Luft zu Imidooxynaphtylamin oder β-Naphtochinonimin $C_{10}H_6\langle{}^{NH}_{O}$ (S. 647), das sich in violetten Häutchen abscheidet; mit Carbonsäuren u. s. w. bildet 2,1-Amidonaphtol *Anhydrobasen* oder *Naphtoxazole* (vgl. S. 197 u. B. **25**, 3430). 2-**Diazo-α-naphtol**, β-*Naphtochinondiazid* $C_{10}H_6\begin{cases}[2]\ \overset{N}{\dot{N}} \\ [1]:O\end{cases}$, gelbe Nadeln, F. 77°, aus 1-Chlor-2-naphtalindiazoniumsulfat beim Stehen in wässriger Lösung; vgl. *Chinondiazide* (S. 231) (C. 1903 I, 401).

1-**Amido-β-naphtol**, durch Reduction von 1-Nitro- oder 1-Nitroso-β-naphtol oder Spaltung von β-Naphtolorange (s. u.) erhalten, giebt durch Oxydation β-Naphtochinon. 1,3-**Amidonaphtol** zersetzt sich bei 185° (B. **28**, 1952). 2,3-**Amidonaphtol**, F. 234°, entsteht aus 2,3-Dioxynaphtalin mit conc. Ammoniak bei 135—140° (B. **27**, 763). 1,6-**Amidonaphtol**, F. 186°, wird aus β-Naphtol, 2,6- und 2,8-Naphtolsulfosäure, 1,5-**Amidonaphtol** aus α-Naphtol und 1,5-Naphtolsulfosäure beim Verschmelzen mit Natriumamid gewonnen. 1,8-(Peri)-**Amidonaphtol**, F. 96°, aus 1,8-Naphtylaminsulfosäure durch Kalischmelze (B. **39**, 3331; **42**, 4748). 1,7-**Amidonaphtol**, F. 165°, s. B. **42**, 350.

Azonaphtole: Die Naphtole lassen sich mit allen Diazoverbindungen leicht zu Azokörpern zusammensetzen. Die α-Naphtole nehmen die Diazogruppe sowohl in Para-(4-) als in die Ortho-(2-)Stellung auf; jedoch wird mit Vorliebe die p-Stellung aufgesucht und meist nur, wenn diese besetzt ist, die o-Stellung (B. **29**, 2945; **30**, 50; **31**, 2156); schliesslich werden o,p-Disazoverbindungen erhalten. Bei den β-Naphtolen tritt die Diazogruppe nur in die der OH-Gruppe benachbarte α-Stellung: aus α-Naphtol entsteht zunächst: 1,4-Naphtolazobenzol $(OH)[1]C_{10}H_6[4]N{:}NC_6H_5$ und weiterhin 1-Naphtol-2,4-disazobenzol $(OH)[1]C_{10}H_5[2,4](N{:}NC_6H_5)_2$, aus β-Naphtol: 2-Naphtol-1-azobenzol $(OH)[2]C_{10}H_6[1]N{:}NC_6H_5$.

Dieselben Substanzen gewinnt man auch durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf die *Naphtochinone* (S. 644). Das α-Naphtochinonphenylhydrazon ist identisch mit 1-Naphtol-4-azobenzol; aus β-Naphtochinon mit Phenylhydrazin erhält man das aus α-Naphtol direct nicht darstellbare 1-**Naphtol-2-azobenzol**, F. 128°, das durch Diazobenzolchlorid in das 1-Naphtol-2,4-disazobenzol übergeführt wird.

Die Azonaphtole sind trotz dieser Bildungsweise ebenso wie die Azophenole (S. 201) als wahre Oxyazoverbindungen aufzufassen. Das Bestreben zur Herstellung der Azostructur ist beim 1-Naphtol-2-azobenzol so gross, dass sich die aus β-Naphtochinon und as-Acylphenylhydrazinen jedenfalls zunächst entstehenden Acylphenylhydrazone sofort in die isomeren O-Acylverbindungen umlagern, die auch direct durch Acylirung des 1-Naphtol-2-azobenzols erhalten werden (A. **359**, 353):

$$C_{10}H_6\langle{}^{O}_{N.N(Ac)C_6H_5} \longrightarrow C_{10}H_6\langle{}^{OAc}_{N{:}NC_6H_5}.$$

Die Naphtolazofarbstoffe haben für die Farbstoffindustrie grosse Bedeutung gewonnen. Sie werden fast ausschliesslich in Form ihrer Sulfosäuren angewandt, welche 1. durch Combination der Naphtole mit Diazosulfosäuren gewonnen werden, wie **α-Naphtolorange** $OH[1]C_{10}H_6[4].N_2.C_6H_4.SO_3H$, **β-Naphtolorange** $OH[2]C_{10}H_6[1]N_2C_6H_4SO_3H$, **Roccellin** $OH[2]C_{10}H_6[1]N_2C_{10}H_6$.

SO_3H, **Biebricher Scharlach** $OH[2]C_{10}H_6[1]N_2C_6H_3(SO_3H)N_2C_6H_4SO_3H$, aus α- bez. β-Naphtol mit Diazobenzolsulfosäure, Diazonaphtalinsulfosäure und Sulfobenzolazobenzolsulfosäure; 2. durch Combination von Diazosalzen mit Naphtolsulfosäuren entstehen. Ueber Farbstoffe aus Naphtacetol und Diazoverbindungen vgl. B. **29**, 2945.

Durch Reduction der Azonaphtole entstehen Amidonaphtole neben Aminen. Die Benzolazo-p-naphtolaether liefern bei der Reduction mit $SnCl_2$ 2-Anilido-1,4-amidonaphtolaether $C_{10}H_5(OR)(NH_2)(NHC_6H_5)$; der Anilinrest wandert also in den Kern (B. **25**, 1013); vgl. Semidinumlagerung (S. 147).

d) Naphtolsulfosäuren sind in grosser Anzahl dargestellt und in die Technik eingeführt worden. Sie bieten ihren Darstellungsweisen und ihrem Verhalten nach gegenüber den Phenolsulfosäuren (S. 203) im Wesentlichen nichts Neues; im Folgenden wird daher nur eine Uebersicht über die technisch wichtigen Vertreter dieser Gruppe gegeben[1]):

α-Naphtolmonosulfosäuren $C_{10}H_6OH.SO_3H$

OH	SO_3H	
1	2	Schäffer'sche α-Säure A. **152**, 293.
1	3	B. **26**, R. 31.
1	4	Neville u. Winther-sche Säure, B. **24**, 3157; **27**, 3458; A. **273**, 102.
1	5	L-Säure, A. **247**, 343.
1	7	B. **22**, 993.
1	8	Schöllkopf'sche Sre, A. **247**, 306; B. **23**, 3088.

α-Naphtoldisulfosäuren $C_{10}H_5OH.SO_3H.SO_3H$

OH	SO_3H	SO_3H	
1	2	4	Disulfosäure für *Martiusgelb* S. 638.
1	2	7	B. **25**, 1400.
1	3	8	ε-Disulfosäure, B. **22**, 3227.
1	4	6	D. R.-P. 41957.
1	4	7	B. **24**, R. 709; **29**, 38.
1	4	3	Disulfosäure S, B. **23**, 3090.

α-Naphtoltrisulfosäuren $C_{10}H_4OH.SO_3H.SO_3H.SO_3H$

OH	SO_3H	SO_3H	SO_3H	
1	2	4	7	Sulfosäure f. *Naphtolgelb* (S. 638).
1	3	6	8	Sulfosäure f. *Chromotrop* B. **24**, R. 485; **31**, 2156.

β-Naphtolmonosulfosäuren $OHSO_3H$

OH	SO_3H	
2	6	Schäffer'sche β-Säure, A. **152**, 296.
2	8	*Croceïnsäure*, B. **22**, 453; **24**, R. 654.
2	5	γ-Monosulfosäure, B. **22**, R. 336.
2	7	F- oder δ-Säure (vgl. S. 636), B. **20**, 1426; **22**, 724.

β-Naphtoldisulfosäuren $OHSO_3HSO_3H$

OH	SO_3H	SO_3H	
2	3	6	**R-Säure**, B. **22**, 396.
2	3	7	δ-Disulfosäure, B. **20**, 2906.
2	4	8	Disulfosäure C, B. **26**, R. 259.
2	6	8	**G-Säure**, B. **24**, R. 707.

β-Naphtoltrisulfosäuren $OH.SO_3H.SO_3H.SO_3H$

OH	SO_3H	SO_3H	SO_3H	
2	3	6	8	B. **16**, 462.

(Andere β-Naphtoltrisulfosäuren s. B. **27**, 1207, 1209.)

---

[1]) Vgl. Nietzki, Organische Farbstoffe.

Von diesen Säuren finden zur Darstellung von Azofarbstoffen hauptsächlich die Säure von Neville und Winther, welche der Naphtionsäure (S. 635) entspricht und am reinsten aus α-Naphtylcarbonat mit conc. SO_4H_2 gewonnen wird, ferner die R-Säure und die G-Säure Anwendung, die mit Benzol- und Naphtalindiazosalzen eine Reihe von *Ponceau-* und *Bordeaux*farbstoffen der verschiedensten Nuancen erzeugen. Die wichtigsten Sulfosäuren des β-Naphtols werden alle durch Sulfuriren des letzteren neben- oder nacheinander in der folgenden schematisch angedeuteten Weise erhalten:

```
                    Schäffer'sche
                      β-Säure          R-Säure
                   ┌→ 2, 6 ────────→ 2, 3, 6 ─┐
[2]-β-Naphtol ──┤                            ├→ 2, 3, 6, 8
                   └→ 2, 8 ────────→ 2, 6, 8 ─┘
                    Croceïnsre         G-Säure.
```

Von denjenigen Naphtolsulfosäuren, welche eine OH- und SO_3H-Gruppe in 1,8- oder Peristellung enthalten, leiten sich lactonartige Anhydride ab, sog. Sultone (vgl. Sultame S. 636). **Naphtsulton** $C_{10}H_6\begin{cases}[1]O\\ [8]\dot{S}O_2\end{cases}$, F. 154°, Kp. über 360°, entsteht durch Zersetzen der Diazoverbindung der Perinaphtylaminsulfosäure. In heissen Alkalien löst sich das Sulton zu Salzen der Perinaphtolsulfosäure. Sultone sind ferner von 1-Naphtol-3,8- und -4,8-di- und -3,6,8-trisulfosäure erhalten worden.

Amidonaphtolsulfosäuren entstehen durch reductive Spaltung der Azoverbindungen von Naphtolsulfosäuren, aus Naphtylaminpolysulfosäuren durch partielle Kalischmelze, aus Diamidonaphtalinsulfosäuren durch Erhitzen mit Natriumsulfit und darauf mit Natronlauge, ferner aus Nitrosonaphtolen durch Reduction und Sulfurirung, welche beiden Processe man gemeinsam bewirken kann durch Behandlung der Nitrosonaphtole mit schwefliger Säure (B. **27**, 23, 3050): aus 1,2-Nitrosonaphtol entsteht so 1,2,4-**Amidonaphtolsulfosäure** $C_{10}H_5[1]NH_2[2]OH[4]SO_3H$. Die isomere 2,1,4-Säure $C_{10}H_5[1]OH[2]NH_2[4]SO_3H$ bildet durch Oxydation schon an der Luft *Imidooxynaphtalinsulfosäure* $SO_3HC_{10}H_5\langle{}^{O}_{NH}$, einen schwarzvioletten, seifen- und lichtechten Farbstoff (B. **25**, 1400; **26**, 1279). Die 2,1,6-Säure $C_{10}H_5[1]OH[2]NH_2[6]SO_3H$ ist unter dem Namen *Eikonogen* als photographischer Entwickler bekannt. Farbtechnisch wichtig sind: die 2-Amido-8-naphtol-6-sulfosäure G. (B. **25**, R. 830; **29**, 2267), die 1-Amido-8-naphtol-3,6-disulfosäure H. (B. **26**, R. 460, 917), die 2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure (C. 1907 II, 1467), ferner einige 1,8-Amidonaphtolsulfosäuren für Wollschwarzfarbstoffe. 2-Amido-5-naphtol-1-sulfosäure (C. 1911 I, 1263). Weitere Amidonaphtolsulfosäuren s. J. pr. Ch. [2] **80**, 201.

Dioxynaphtaline: Die zehn möglichen isomeren Dioxynaphtaline sind bekannt. Hervorzuheben sind die durch Reduction der Naphtochinone entstehenden Naphtohydrochinone: β-**Naphtohydrochinon** $C_{10}H_6[1,2](OH)_2$, F. gegen 60°, wird aus β-Naphtochinon (S. 644) durch Kochen mit schwefliger Säure erhalten, wirkt stark ätzend, löst sich in Alkalien mit gelber Farbe, die an der Luft intensiv grün wird. α-**Naphtohydrochinon** $C_{10}H_6[1,4](OH)_2$, F. 173°, entsteht aus α-Naphtochinon durch Reduction mit HJ-Säure und Phosphor, oder Zink und Salzsäure, durch Chromsäure wird es leicht wieder zu α-Naphtochinon oxydirt. 2,6-**Dioxynaphtalin**, F. 218°, aus der Schäfferschen β-Naphtolsulfosäure durch Kalischmelze, geht durch Oxydation mit PbO_2 in Benzollösung in das 2,6- oder *amphi*-Naphtochinon (S. 645) über, aus dem es durch Reduction mit verdünnter Jodwasserstoffsäure regenerirt wird (B. **40**, 1410). 2,3-**Dioxynaphtalin**, F. 216°, Monomethylaether,

F. 108°, wirkt physiologisch wie Guajacol (S. 209) (B. **27**, 762; C. 1902 II, 554, 744). Vgl. ferner A. **247**, 356; B. **23**, 519 u. a.

1,3-**Dioxynaphtalin**, *Naphtoresorcin*, F. 124°, aus der 1,3,4-Amidonaphtolsulfosäure gewonnen, giebt beim Schmelzen mit Kali o-Toluylsäure (vgl. S. 268 u. B. **29**, 1611). 2-**Phenyl**-1,3-**dioxynaphtalin**, *Phenylnaphtoresorcin*, F. 166°, aus α,γ-Diphenylacetessigester mit conc. Schwefelsäure (S. 625), wird durch Sauerstoffaufnahme leicht in Phenylhydroxy-α-naphtochinon übergeführt. 1,7-Dioxynaphtalin, F. 175°, s. B. **29**, 40; 2,7-Dioxynaphtalin s. B. **30**, 1119. 1,8-(peri-)Dioxynaphtalin, F. 140°, aus Naphtsulton (s. o.) durch Kalischmelze (A. **247**, 356). Die 1,8-Dioxynaphtalin-3,6-disulfosäure führt den Namen *Chromotropsäure*; sie entsteht durch Kalischmelze der betr. Naphtoltrisulfosäure (S. 640) und ist wichtig als Componente für wertvolle o-Oxyazofarbstoffe (B. **31**, 2156).

Trioxynaphtaline sind das α- und β-Hydrojuglon, die sich in den grünen Schalen unreifer Wallnüsse von *Juglans regia* finden (B. **18**, 463, 2567). α-**Hydrojuglon** $C_{10}H_5[1,4,5](OH)_3$, F. 169°, entsteht auch durch Reduction von *Juglon* (S. 644), zu welchem es sich in Lösung an der Luft schnell wieder oxydirt. Beim Destilliren verwandelt es sich in β-**Hydrojuglon**, F. 97°, das sich nicht zu Juglon oxydiren lässt, aber durch alkohol. Salzsäure wieder in die α-Verbindung zurückgeführt wird. 1,2,4-**Trioxynaphtalin**, F. 154°, wird in Form seines Triacetats, F. 134°, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure auf α- oder β-Naphtochinon erhalten (A. **311**, 345). 1,3,6-**Trioxynaphtalin**, F. 95°, s. B. **38**, 3945.

1,2,5,6-**Tetraoxynaphtalin**, F. 154°, wird durch Reduction von Naphtazarin (S. 644) erhalten (B. **28**, R. 543). Durch Reduction von Isonaphtazarin (S. 644) erhält man 1,2,3,4-**Tetraoxynaphtalin**, das sehr leicht in Isonaphtazarin wieder umwandelbar ist; bei weiterer Reduction giebt das Isonaphtazarin ein 1,2,3-**Trioxynaphtalin**, *Naphtopyrogallol* (A. **307**, 16).

Thionaphtole werden durch Reduction von Naphtalinsulfosäurechloriden oder aus den Diazonaphtalinen (vgl. S. 132, 205) gewonnen. **Thionaphtol**, *Naphtylmercaptan* $C_{10}H_7.SH$, α- flüssig, Kp. 286°, β- F. 81°, Kp. 286° (B. **22**, 821; **23**, R. 327; C. 1900 I, 253). Das Bleisalz $(C_{10}H_7\text{-}\beta\text{-}S)_2Pb$ giebt mit Brombenzol erhitzt **Phenyl-β-naphtylsulfid**, F. 51° (B. **24**, 2266); durch Erhitzen der Naphtylbleimercaptide für sich sind verschiedene **Dinaphtylsulfide** dargestellt worden, die sich auch nach anderen Methoden gewinnen lassen (B. **26**, 2816). Durch Einwirkung von Chlorschwefel auf β-Naphtol erhält man **Dioxydinaphtylsulfid** $S(C_{10}H_6.OH)_2$, F. 211°, das sich leicht oxydiren lässt zu einer *Dehydro*verbindung: $S\langle^{C_{10}H_6O}_{C_{10}H_6O}$ (B. **27**, 2993; **28**, 114). **Naphtalindisulfhydrate** $C_{10}H_6(SH)_2$ s. B. **25**, 2735.

10. **Chinone:** Unter Zugrundelegung der Diketonformel für die Chinone (S. 221) sind theoretisch sechs verschiedene Naphtochinone denkbar, drei Einkernchinone, die den Benzochinonen entsprechen und drei Zweikernchinone:

O / O (1,4)	O / O (1,2)	O / O (2,3)	O / O (1,5)	O / O (2,6)	O / O (1,7)
α-Naphtochinon	β-Naphtochinon	2,3-Naphtochinon	1,5-Naphtochinon	Amphi-Naphtochinon	1,7-Naphtochinon.

Von diesen sind bisher nur das 1,4- oder α-, das 1,2- oder β- und das 2,6- oder amphi-Naphtochinon sowie ein Derivat des 2,3-Naphtochinons dargestellt worden.

α-Naphtochinon $O:[1]C_{10}H_6[4]:O$, F. 125°, krystallisirt aus Alkohol in gelben Tafeln, die schon unter 100° sublimiren. Es besitzt den eigentümlichen Chinongeruch und ist leicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Es entsteht 1. durch Oxydation von Naphtalin mit Chromsäure in Eisessiglösung, oder durch electrolytische Oxydation (C. 1902 II, 898); 2. leichter gewinnt man es durch Oxydation von 1,4-Diamido- oder 1,4-Dioxynaphtalin, von 1,4-Amidonaphtol (A. **286**, 70), α-Naphtylamin u. a. mit Natriumbichromat und Schwefelsäure (B. **20**, 2283). 3. Benzolazonaphtol wird durch PbO_2 und Schwefelsäure in der Kälte in Diazobenzolsulfat und α-Naphtochinon zerlegt (B. **24**, R. 733).

Durch Salpetersäure wird α-Naphtochinon zu Phtalsäure oxydirt, durch Reduction bildet es α-Naphtohydrochinon. Durch flüssige salpetrige Säure wird es in α,γ-Diketohydrindennitrosit (vgl. S. 628) übergeführt. Ueber Verbindungen mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin s. bei den stickstoffhaltigen Naphtochinonabkömmlingen (S. 645).

Substituirte α-Naphtochinone: α-Naphtochinon addirt zwei Atome Chlor oder Brom, die Additionsproducte spalten leicht HCl und HBr ab und geben **β-Chlor-** und **β-Brom-α-naphtochinon**, F. 117° und 130°. 2,3-**Dichlor-** und 2,3-**Dibromnaphtochinon**, F. 189° und 218°.

In diesen Halogenchinonen sind ähnlich wie in den α,β-Dihalogenindonen (S. 618) die Halogenatome leicht durch andere Gruppen austauschbar. Aus den Dihalogen-α-naphtochinonen erhält man z. B. mit Natriumacetessigester und Natriummalonsäureester unter intermediärem Auftreten schöner Rot- und Blaufärbungen Verbindungen, wie:

$C_6H_4\left<\begin{array}{l}CO{-}CBr\\ CO{-}\ddot{C}.CH(CO_2C_2H_5)_2\end{array}\right.$, F. 102°, **Brom-α-naphtochinonmalonsäureester,**

$C_6H_4\left<\begin{array}{l}CO{-}C.CH(CO_2C_2H_5)_2\\ CO{-}\ddot{C}.CH(CO_2C_2H_5)_2\end{array}\right.$, F. 98°, α-**Naphtochinondimalonsäureester,**

$C_6H_4\left<\begin{array}{l}CO{-}CCl\\ CO{-}\ddot{C}.CH(COCH_3)CO_2C_2H_5\end{array}\right.$, F. 107°, **Chlor-α-naphtochinonacetessigester,**

Verbindungen, aus denen durch weitere Umformungen mannigfache Derivate der Naphtochinonreihe erhältlich sind (B. **33**, 566; 2402; **34**, 1543). Durch Condensation des 2,3-Dichlor-α-naphtochinons mit Resorcin oder Orcin und Natriumaethylat entstehen Abkömmlinge des Phenylennaphtylenoxyds: $C_6H_4\left<\begin{array}{l}CO.C{-}\\ CO.\ddot{C}.O\end{array}\right>C_6H_3OH$, die zu einigen Abbauproducten des Brasilins (s. d.), den sog. *Brasanen* in naher Beziehung stehen (B. **32**, 924; **41**, 2373).

Durch unterchlorige Säure wird α-Naphtochinon in *Diketotetrahydronaphtylenoxyd* $C_6H_4\left<\begin{array}{l}CO{-}CH\\ \quad\quad\ |\\ CO{-}CH\end{array}\right>O$ umgewandelt, das unter Spaltung der Aethylenoxydbindung leicht die Elemente von H_2O, HCl und $NH_2C_6H_5$ aufnimmt; die primären Additionsproducte sind den verschiedensten Umformungen zugänglich und liefern: *Oxynaphtochinon, Chloroxynaphtochinon, Anilidooxynaphtochinon, Oxynaphtochinonanil* und andere Körper; vgl. B. **25**, 3599.

Amidoderivate: Mit primären Aminen erhitzt liefert α-Naphtochinon: Alkyl- oder Arylamidonaphtochinone: 2-**Anilido-α-naphtochinon** $C_{10}H_5O_2[2]NHC_6H_5$, rote Nadeln, F. 191°. Das 2-**Amido-α-naphtochinon**, F. 203°,

wird neben dem isomeren Oxy-α-naphtochinonimin aus Amido-α-naphtochinonimin (S. 647) durch Kochen mit Wasser gewonnen (B. **27**, 3337; vgl. B. **28**, 348).

Oxynaphtochinone: 2-**Oxy-α-naphtochinon**, *Naphtalinsäure* $C_{10}H_5O_2[2]OH$, F. 188°, entsteht durch Oxydation von α-Naphtochinon mit einer alkalischen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd (B. **38**, 3376), sowie durch Kochen von Anilidonaphtochinon (s. o.) mit verdünnter Natronlauge oder von Oxynaphtochinonanil (S. 647) mit Alkohol und Schwefelsäure. **β-Phenyl-β₁-oxy-α-naphtochinon**, F. 147°, wird aus β-Phenyl-1,3-dioxynaphtalin durch Oxydation mittelst Luftsauerstoff in alkalischer Lösung gewonnen (A. **296**, 18). **Jodoxynaphtochinon**, *Jodnaphtalinsäure* $C_{10}H_4O_2[2]OH[3]J$, durch Jodiren von Naphtalinsäure (B. **28**, 348). Die o-Oxy- und o-Amidonaphtochinonderivate (vgl. auch die entsprechenden Naphtochinonanile S. 647) liefern mit o-Diaminen und o-Oxyaminen leicht Farbstoffe der *Paradiazin-* und *Paroxazin*reihe (s. d. und B. **28**, 353).

5-**Oxy-α-naphtochinon, Juglon**, F. 150° bis 155° u. Zers., gelbe Nadeln, entsteht durch Oxydation von α-Hydrojuglon (S. 642) mit Eisenchlorid, wird auch durch Oxydation von 1,5-Dioxynaphtalin mit Chromsäure (B. **20**, 934), sowie durch Oxydation des reductiven Spaltungsproductes von 1,8-Amidooxynaphtalin-4-azobenzolsulfosäure gewonnen (C. 1902 II, 744). Ist in Alkalien mit violetter Farbe löslich. Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht Dinitrooxyphtalsäure, *Juglonsäure* (B. **19**, 164).

Dioxy-α-naphtochinon, *Oxyjuglon*, F. 220° u. Zers., entsteht durch Oxydation der alkalischen Juglonlösung an der Luft. Ein isomeres 5,6-**Dioxy-α-naphtochinon**, *Naphtalizarin* oder **Naphtazarin** genannt, entsteht aus 1,5- und 1,8-Dinitronaphtalin durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure unter Zusatz reducirender Agentien (S. 631 und B. **27**, 3462, R. 959; A. **286**, 26). Es entspricht in seiner Structur dem Alizarin (S. 682), welches letztere man sich aus Naphtazarin durch Anlagerung eines Benzolkerns entstehend denken kann, und ist ein wertvoller Beizenfarbstoff. Durch Oxydation mit MnO_2 und Schwefelsäure liefert das Naphtazarin: **Naphtopurpurin**, 5,7,8-*Trioxy-α-naphtochinon* (C. 1899 II, 1053). Ein 2,3-**Dioxy-α-naphtochinon** ist wahrscheinlich das sog. *Isonaphtazarin*, das aus β-Naphtochinon durch wenig Chlorkalklösung, sowie aus 2,3-Oxyanilido-α-naphtochinon (S. 643) durch Erhitzen mit Brom erhalten wird (B. **25**, 409, 3606). Das Isonaphtazarin giebt bei der Reduction Tetra- und Trioxynaphtalin (S. 642), durch Oxydation: **Tetraketonaphtalin** $C_6H_4(CO)_4$, das schon beim Erhitzen teilweise Isonaphtazarin regenerirt, und Phenylglyoxyl-o-carbonsäure, mit Hydroxylamin ein Dioxim, F. 228°, giebt, welches bei der Oxydation Dinitroso-α-naphtochinon $C_6H_4[C_4O_2(NO)_2]$ liefert (A. **307**, 1). Dem Isonaphtazarin ist das durch Oxydation der Carminsäure gewonnene *Carminazarin* (s. d.) nahe verwandt. Ueber 6,7-**Dioxy-α-naphtochinon** vgl. C. 1902 II, 744.

β-Naphtochinon $C_{10}H_6[1,2]O_2$ entsteht durch Oxydation von β-Amido-α-naphtol (S. 639) am besten mit Eisenchlorid (B. **17**, R. 531; **21**, 3472). Es bildet rote Nadeln, die sich bei 115—120° zersetzen; es ist im Gegensatz zu den Parachinonen geruchlos und nicht flüchtig; es gleicht dem Anthrachinon (S. 677) und mehr noch dem Phenanthrenchinon (S. 660), indem es wie letzteres die Reactionen eines Orthodiketons zeigt.

Mit zwei Atomen Chlor und Brom bildet es wie α-Naphtochinon Additionsproducte, die durch Halogenwasserstoffabspaltung **Chlor- und Brom-β-naphtochinon** bilden. 3,4-**Dichlor-** und **-Dibrom-β-naphtochinon**, F. 91° und 173°.

β-Naphtochinonmalonsäureester $C_6H_4[C_4O_2H.CH(CO_2R)_2]$, F. 108°, 3-**Chlor-β-naphtochinonacetessigester**, F. 175°, s. B. **32**, 264, 2412.

Durch wenig Chlorkalklösung wird aus β-Naphtochinon neben verschiedenen anderen Producten (A. **286**, 59): Isonaphtazarin, ein Dioxy-α-naphtochinon (S. 644) gewonnen; eine derartige Umlagerung von Oxy- oder Amido-β-naphtochinonderivaten in Oxy-α-naphtochinonderivate ist eine häufiger beobachtete Erscheinung (vgl. Oxy-α-naphtochinonanil S. 647). Durch Ueberschuss von Chlorkalk wird β-Naphtochinon unter Ringspaltung in o-Phenylglycerincarbonsäurelacton übergeführt (S. 627). Aehnlich wird das durch Nitriren von β-Naphtochinon gewonnene 3-**Nitro**-1,2-**naphtochinon,** F. 158° (vgl. a. B. **31**, 2405), durch Behandlung mit Chlor und Wasser in o-Derivate des Benzols gespalten (S. 627); dagegen erleidet das 3,4-Dichlor-1,2-naphtochinon (s. o.) durch Alkali zunächst Umlagerung in Dichloroxyindencarbonsäure (S. 627). Mit Eisenchlorid wird das β-Naphtochinon zu einem Oxyd $O(C_{10}H_5O_2)_2$, F. 245° (B. **30**, 2199), durch Permanganat zu Phtalsäure oxydirt, durch schweflige Säure zu β-Naphtohydrochinon (S. 641), durch HJ-Säure zu β-Naphtol reducirt (B. **26**, R. 586).

6-**Brom**-4-**chlor**-1-**methyl**-2,3-**naphtochinon** $C_{10}H_3[6]Br[4]Cl[1]CH_3[2,3]O_2$, gelbe Prismen, Zers. P. 220°, ist aus dem Bleisalz des entsprechenden 2,3-Dioxynaphtalins durch Einwirkung von Jod gewonnen worden. Es ist geruchlos und nicht flüchtig. Durch Zinkstaub und Eisessig wird es z. T. zum entsprechenden Dioxynaphtalin reducirt. Mit o-Phenylendiamin vereinigt es sich den Orthodiketonen analog zu einem Derivat des Naphtophenazins (B. **42**, 3375).

2,6- oder amphi-**Naphtochinon** $C_{10}H_6[2,6]O_2$, rotgelbe Krystalle, die sich bei 130—135° zersetzen, entsteht durch Oxydation des 2,6-Dioxynaphtalins mit PbO_2 in Benzollösung. Es ist nicht flüchtig und geruchlos und unterscheidet sich von den übrigen Naphtochinonen durch weit kräftigere Oxydationswirkungen. Durch verdünnte Jodwasserstoffsäure wird es zum 2,6-Dioxynaphtalin reducirt, mit dem es sich in molecularem Verhältnis zu einem in blaugrünen Nadeln krystallisirenden Chinhydron, Zers. P. 124°, vereinigt. Beständiger noch, als das schon durch verdünnte Säuren und Alkalien leicht veränderliche amphi-Naphtochinon selbst ist dessen Dichlorsubstitutionsproduct, das 1,5-**Dichlor**-amphi-**naphtochinon,** F. 206°, das in analoger Weise aus dem 1,5-Dichlor-2,6-dioxynaphtalin erhalten wird (B. **40**, 1406, 3971).

Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Naphtochinone.

1. Naphtochinonphenylhydrazone: Ungleich den Benzochinonen (S. 220) bilden sowohl α- als β-Naphtochinon mit Phenylhydrazin Phenylhydrazone (B. **28**, 2414). Die Chinonphenylhydrazone sind identisch mit den Benzolazonaphtolen (S. 639) (B. **32**, 3100); ebenso sind die Einwirkungsproducte von as-Acylphenylhydrazinen auf β-Naphtochinon wahrscheinlich als O-acylirte Azonaphtole aufzufassen (S. 639 und B. **40**, 2153; A. **359**, 353). Dagegen sind aus α-Naphtochinon mit as-Benzoyl- und -Methylphenylhydrazin andere Producte: $C_{10}H_6\langle\!\langle{}^{NN(COC_6H_5)C_6H_5}_{O}$ und $C_{10}H_6\langle\!\langle{}^{NN(CH_3)C_6H_5}_{O}$, erhalten worden, als beim Methyliren und Benzoyliren des 1,4-Naphtolazobenzols: $C_{10}H_6\langle{}^{N:NC_6H_5}_{OCOC_6H_5}$ und $C_{10}H_6\langle{}^{N:NC_6H_5}_{OCH_3}$ (C. 1900 I, 31).

2. Nitrosonaphtole, Naphtochinonoxime: Durch Kochen mit Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung bilden α- und β-Naphtochinon Naphtochinonoxime, die auch aus den beiden Naphtolen durch

Einwirkung von salpetriger Säure entstehen und daher auch als Nitrosonaphtole aufgefasst werden können: $C_{10}H_6(O)(NOH)$ oder $C_{10}H_6(OH)(NO)$ (vgl. Nitrosophenole S. 196). Es entstehen so drei isomere Verbindungen, deren genetische Beziehungen durch das folgende Schema ausgedrückt sind:

O O NOH; $\xrightarrow{NH_2OH}$; $\xleftarrow{N_2O_3}$

α-Naphtochinon — α-Naphtochinonoxim, α-Nitroso-α-naphtol

O, O; NOH; $\xrightarrow{NH_2OH}$; $\xleftarrow{N_2O_3}$

β-Naphtochinon — β-Naphtochinon-β-oxim, β-Nitroso-α-naphtol

OH — α-Naphtol

OH $\xrightarrow{N_2O_3}$ NOH, O

β-Naphtol — α-Nitroso-β-naphtol [β-Naphtochinon-α-oxim.

Auch durch Umlagerung von Nitronaphtalinen erhält man Nitrosonaphtole, so giebt β-Nitronaphtalin beim Erwärmen mit alkoholischem Kali β-Nitroso-α-naphtol, α-Nitronaphtalin α-Nitroso-α-naphtol (A. **355**, 299); 1,5-, 1,6- und 1,8-Dinitronaphtalin liefern beim Behandeln mit rauch. Schwefelsäure 5-, 6- und 8-Nitro-α-nitroso-α-naphtol (S. 631 und A. **335**, 139, 145); 1,3,8-Nitronaphtalindisulfosäure wird durch Alkali in Nitrosonaphtoldisulfosäure umgelagert (B. **36**, 4164; **32**, 2876).

Alle drei isomeren Nitrosonaphtole sind schwache Säuren. Durch Oxydation geben sie die entsprechenden Nitronaphtole (S. 638).

α-**Nitroso-α-naphtol**, α-**Naphtochinonoxim**, farblose Nadeln, F. 190°, und β-**Nitroso-α-naphtol**, β-**Naphtochinon-β-oxim**, gelbe Nadeln, F. 162° bis 164° u. Z. (B. **36**, 4165); das β-Naphtochinonoxim wird am besten aus 1-Oxy-2-naphtoësäure (S. 649) mit salpetriger Säure, unter Abspaltung der Carboxylgruppe (B. **26**, 1280), gewonnen, α-**Nitroso-β-naphtol**, β-**Naphtochinon-β-oxim**, gelbbraune Prismen, F. 106°, fällt verschiedene Metalle aus ihren Salzen und kann zur Trennung des Nickels von Kobalt, des Eisens von Aluminium, ferner zur Bestimmung des Kupfers dienen (B. **18**, 2728; **20**, 283). Das Eisensalz der aus Schäffer'scher β-Naphtolsulfosäure (S. 640) mit N_2O_3 gewonnenen α-**Nitroso-β-naphtolsulfosäure** $C_{10}H_5(SO_3H)O(NOH)$ ist der Wollfarbstoff *Naphtolgrün* (B. **24**, 3741). Ueber das Product der Einwirkung von NO_2-Dämpfen auf die Schäffer'sche β-Säure s. B. **30**, 187.

Die Aether der Nitrosonaphtole, die aus den Silbersalzen mit Jodalkyl und zum Teil auch aus den Chinonen mit Alkylhydroxylaminen gewonnen werden (B. **18**, 571, 2225), geben bei der Reduction Amidonaphtole, was für die »Oximformel« (S. 196) der sog. Nitrosonaphtole spricht.

α-**Naphtochinondioxim** $C_{10}H_6$-1,4-$(NOH)_2$, F. 207°, entsteht aus α-Nitroso-α-naphtol mit Hydroxylaminchlorhydrat (B. **21**, 433).

β-**Naphtochinondioxim** $C_{10}H_6$-1,2-$(NOH)_2$, F. 149°, entsteht sowohl aus β,α- als auch aus α,β-Nitrosonaphtol mit HCl-Hydroxylamin (B. **17**, 2064, 2582). Beim Erwärmen mit Alkalien bildet es nach Art der Glyoxime ein Anhydrid $C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}[1]N\\ [2]N\end{matrix}\right\rangle O$, F. 78°, das man als *Naphtofurazan* bezeichnen kann. Durch Reduction der Naphtochinondioxime entstehen Naphtylendiamine (S. 633).

3. Naphtochinonchlorimine (vgl. S. 228): Die Naphtochinonmonochlorimine werden aus Amidonaphtolen, die Dichlorimine aus Naphtylendiaminen mit Chlorkalklösung gewonnen (B. **27**, 238); sie gleichen den Benzo-

chinonchloriminen, zeigen jedoch nicht dieselben Farbstoffcondensationen wie jene (B. **27**, 242): α-**Naphtochinonchlorimin** $C_{10}H_6[1,4](NCl)O$, F. 109°. **Naphtochinondichlorimin** $C_{10}H_6[1,4](NCl)_2$, F. 137°.

β-**Naphtochinon-α-chlorimin**, F. 87°, und β-**Naphtochinon-β-chlorimin**, Zersetzung bei 98°, entstehen aus 2,1- und 1,2-Amidonaphtol und geben mit Hydroxylamin β,α- und α,β-Nitrosonaphtol. β-**Naphtochinondichlorimin**, F. 105°.

4. Naphtochinonimine und -anile: Hierher gehören die Indophenol- und Indoanilinfarbstoffe der Naphtalinreihe (vgl. S. 331), wie das α-**Naphtolblau** $C_{10}H_6[1]O[4]N.C_6H_4N(CH_3)_2$, welches aus Naphtol mit Dimethyl-p-phenylendiamin oder Nitrosodimethylanilin entsteht. Das einfache α-Naphtochinonimin ist nicht bekannt, ein Derivat desselben ist das 2-**Amido**-1,4-**naphtochinonimin** $C_{10}H_5[2]NH_2[1]O[4]NH$ (A. **154**, 303), das durch Oxydation von 1-Oxy-2,4-diamidonaphtalin entsteht, durch Kochen mit Wasser in 2-**Oxy**-1,4-**naphtochinonimin**, F. 195° (B. **23**, 2454), durch Behandlung mit Anilin in 2-**Amido**-1,4-**naphtochinonanil** $C_{10}H_5[2]NH_2[1]O[4]NC_6H_5$, F. 129°, und weiterhin in 2-**Anilido**-1,4-**naphtochinonanil** $C_{10}H_5[2]NHC_6H_5[1]O[4]NC_6H_5$, F. 187°, übergeht (B. **13**, 123; **21**, 391, 676; C. 1910 I, 926); mit Hydroxylamin giebt es ein **Oxynaphtochinonoxim**, welches in 2 in einander überführbaren, rot und gelb gefärbten Modificationen auftritt (B. **29**, 1415). α-**Naphtochinonanil** $C_{10}H_6[1]O[4]NC_6H_5$, rote Säulen, F. 100°, und β-**Naphtochinonanil** $C_{10}H_6[1]O[2]NC_6H_5$, F. 103°, dunkelgrüne Nadeln, entstehen durch alkalische Condensation von Nitroso-benzol mit α- bez. β-Naphtol (B. **39**, 1035). 2-**Oxy**-1,4-**naphtochinonanil**, F. 240° u. Zers., wird aus β-Naphtochinon-4-sulfosäure, dem Oxydationsproducte von 1,2-Amidonaphtol-4-sulfosäure, durch Einwirkung von Anilin in der Kälte erhalten: *Umlagerung eines β- in ein α-Naphtochinonderivat.* Wie Anilin reagiren hierbei auch p-Diamine, so dass auf diesem Wege hydroxylirte Indoanilinfarbstoffe (s. o.) gewonnen werden (B. **27**, 25, 3050). α-**Naphtochinoniminanil** $C_{10}H_6(NH)(NC_6H_5)$, F. 129°, entsteht durch Oxydation von p-Amidonaphtylphenylamin mit HgO(A. **286**, 186).

β-**Naphtochinonimine**, auch *Imidooxy-* oder *Imidoketonaphtaline* genannt, wie $C_{10}H_6$-1,2-O(NH) (S. 639), entstehen aus 1,2-Amidonaphtolen in alkalischer Lösung durch Oxydation mit Luft.

11. Alkohole der Naphtalinreihe und ihre Oxydationsproducte.

A. Alkohole: **Naphtobenzylalkohole**, *Naphtylcarbinole* $C_{10}H_7.CH_2OH$, α- F. 60°, Kp. 301°, β- F. 80°, werden aus den entsprechenden Aminen mit salpetriger Säure gewonnen (B. **21**, 257); die **Naphtobenzylchloride** $C_{10}H_7CH_2Cl$, α- $Kp._{25}$ 178°, β- F. 47°, bilden sich durch Einwirkung von Chlor auf die beiden Methylnaphtaline (S. 629) in der Kochhitze (B. **24**, 3928). **Naphtobenzylamine**, *Menaphtylamine* $C_{10}H_7CH_2NH_2$, α- Kp. 292°, β- F. 60°, sind durch Reduction der entsprechenden Naphtoësäurethiamide, sowie der Naphtonitrile dargestellt worden. α- und β-**Naphtylnitromethan** $C_{10}H_7.CH_2NO_2$, F. 73° und 72°, zeigen ähnliche Isomerieerscheinungen wie das Phenylnitromethan (S. 239); sie sind aus den Naphtylacetonitrilen durch Einwirkung von Aethylnitrat und Natriumaethylat und Spaltung der entstehenden Nitroacetonitrile durch Kochen mit Natronlauge gewonnen worden (S. 239 und B. **38**, 508).

α-**Naphtyldimethylcarbinol** $C_{10}H_7[α]C(OH)(CH_3)_2$, F. 80°, aus α-Naphtylmethylketon mit CH_3MgJ (vgl. S. 630) und aus α-Naphtylmagnesiumbromid und Aceton. α-**Naphtylphenylcarbinol** $C_{10}H_7CH(OH)C_6H_5$, F. 86°, und α-**Naphtyldiphenylcarbinol** $C_{10}H_7C(OH)(C_6H_5)_2$, F. 133°, aus α-Naphtylmag-

nesiumbromid mit Benzaldehyd bez. Benzophenon (B. **37**, 625, 2755). Weitere Naphtylcarbinole s. C. 1910 I, 1144.

B. Aldehyde, Ketone: Durch Oxydation der Naphtylcarbinole entstehen: α-**Naphtaldehyd** $C_{10}H_7CHO$, Kp. 291°, und β-**Naphtaldehyd**, F. 59° (B. **20**, 1115; **22**, 2148; **44**, 447). α-**Naphtylacetaldehyd** $C_{10}H_7.CH_2CHO$, Kp.$_{18}$ 163—166°, aus α-Vinylnaphtalin mit HgO und J (C. 1908 II, 1780). α- und β-**Naphtylmethylacetaldehyd** $C_{10}H_7CH(CH_3)CHO$, Kp.$_4$ 132° und F. 53°, entstehen aus den durch Condensation von α- und β-Naphtylmethylketon (s. u.) mit Chloressigester und Natriumaethylat erhaltenen Glycidestern durch Verseifung und CO_2-Abspaltung (vgl. S. 248; C. 1908 I, 644). Die α-Verbindung ist ferner durch Einwirkung von HgO und J auf α-Propenylnaphtalin dargestellt worden (C. 1908 II, 1780).

α- und β-**Naphtylmethylketon**, α- und β-*Acetonaphton* $C_{10}H_7COCH_3$, α-flüssig, Kp.$_{12}$ 167°, β- F. 51°, Kp.$_{11}$ 172° (C. 1896 I, 495), entstehen aus Naphtalin mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ und werden mittelst ihrer Pikrate getrennt; die Naphtylmethylketonchloride geben durch HCl-Abspaltung α- und β-Naphtylacetylen, welche mit Schwefelsäure die Ketone regeneriren. Durch Oxydation des α-Acetonaphtons mit MnO_4K entsteht: α-Naphtylglyoxylsäure $C_{10}H_7.CO.COOH$, F. 113°, die auch aus dem mittelst α-Naphtoylchlorid gewonnenen Naphtoylcyanid durch Verseifen entsteht. α-**Naphtoyl-o-benzoësäure** $C_{10}H_7COC_6H_4COOH$, F. 173°, aus Phtalsäureanhydrid, Naphtalin und $AlCl_3$ (B. **33**, 448). Durch Einwirkung von Natriumamid und Jodalkylen sind aus den Naphtylmethylketonen analog wie aus dem Acetophenon (S. 259) Trialkylacetonaphtone erhalten worden (C. 1910 II, 83). Weitere Acylnaphtylketone s. C. 1908 II, 948. **Phenylnaphtylketone** $C_{10}H_7COC_6H_5$ s. C. 1908 II, 1357.

1,4- und 2,1-**Naphtolaldehyd** $C_{10}H_6(OH)CHO$, F. 181° und 81°, werden am besten nach der Gattermann'schen Methode (S. 312) in Form ihrer Aldimine durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure bei Gegenwart von Chlorzink auf die Naphtole gewonnen (B. **32**, 284; vgl. C. 1901 I, 1010). 1,2-**Naphtolaldehyd**, F. 59°, ist aus dem Condensationsproduct von α-Naphtol mit Isatinchlorid (s. d.) durch Spaltung mit Natronlauge erhalten worden (M. **29**, 382; **30**, 277). Aus den Naphtolsulfosäuren erhält man nach der Reimer'schen Aldehydsynthese mit Chloroform und Alkali Naphtolaldehydsulfosäuren (C. 1898 II, 799). 1-**Naphtol-3-methylketon** $C_{10}H_6[1](OH)[3](COCH_3)$, F. 174°, entsteht durch Condensation von β-Benzallaevulinsäure (vgl. S. 625 und B. **24**, 3201). 1,2-**Naphtolmethylketon** s. B. **28**, 1946. peri-**Dioxynaphtylketone** $(HO)_2[1,8]C_{10}H_5COR$, aus peri-Dioxynaphtalin mit Carbonsäuren und Zinkchlorid, sind lackbildende Beizenfarbstoffe (C. 1901 II, 1287).

C. Naphtalinmonocarbonsäuren: α-**Naphtoësäure** $C_{10}H_7$-α-COOH, F. 160°, entsteht 1. aus α-Naphtonitril (S. 651) durch Verseifen (B. **20**, 242; **21**, R. 834); 2. aus α-Naphtalinsulfosäure durch Schmelzen mit Natriumformiat; 3a. aus α-Bromnaphtalin, Magnesium und CO_2 in Aether (B. **37**, 627); 3b. aus Bromnaphtalin, Chlorkohlensäureester und Na; 4. aus Naphtalin, Oxalylchlorid oder Harnstoffchlorid und $AlCl_3$ (B. **23**, 1190; **44**, 204). β-**Naphtoësäure**, F. 182°, entsteht aus β-Naphtonitril (B. **24**, R. 725), sowie durch Oxydation von β-Alkylnaphtalinen (B. **17**, 1527; **21**, R. 355). Beide Säuren spalten beim Erhitzen mit Baryt CO_2 ab und bilden Naphtalin.

Homologe Naphtalincarbonsäuren: α-**Naphtylessigsäure** $C_{10}H_7$-α-CH_2COOH, F. 131°, Nitril, Kp.$_{18}$ 194°, wurde durch Reduction von α-Naphtylglyoxylsäure (s. o.) gewonnen, die β-Säure, F. 139°, Nitril, F. 80°,

aus dem β-Naphtobenzylchlorid mittelst des Cyanides (B. **29**, 2373). α- und β-**Naphtylacrylsäure** $C_{10}H_7.CH{:}CHCOOH$, F. 205° und 196°, erhält man durch Perkin'sche Synthese aus den Naphtaldehyden mit Na-Acetat und Essigsäureanhydrid. Mit Na-Propionat entsteht unter CO_2-Abspaltung grösstenteils Propenylnaphtalin (S. 630) (C. 1897 II, 800). α- und β-**Naphtocumarin** $C_{10}H_6\begin{cases}CH{:}CH\\O-\dot{C}O\end{cases}$, F. 141° und 118°, sowie deren alkylirte Abkömmlinge sind nach den allgemein zur Darstellung von Cumarinen anwendbaren Methoden (vgl. S. 409) aus Naphtol mit Aepfelsäure, Acetessigester etc. und SO_4H_2, aus den Naphtolaldehyden durch Perkin'sche Synthese dargestellt worden (B. **36**, 1966; **37**, 4484; M. **30**, 280).

β-**Phenyl-** und β-**Naphtyl-α-Naphtoësäure** sind die *Chrysen-* und die *Picensäure* (s. Chrysen und Picen S. 663).

Substituirte Naphtoësäuren: Beim Nitriren von α-Naphtoësäure entstehen 1,5- und 1,8-**Nitronaphtoësäure**, F. 239° und 275°, welche beim Kochen mit Salpetersäure 1,5-(α-) bez. 1,8-(β-)Dinitronaphtalin (S. 631) liefern. 1,4-**Nitronaphtoësäure**, F. 220°, wird durch Verseifen ihres Nitrils gewonnen, welches durch Behandlung der Diazoverbindung des 1,4-Nitronaphtylamins mit Kupfercyanürcyankali entsteht. Durch Reduction mit Eisenvitriol und Ammoniak liefert die 1,5-Säure die beständige 1,5-**Amidonaphtoësäure** $C_{10}H_6(NH_2)COOH$, F. 212° (B. **19**, 1982); die aus der 1,8-Säure entstehende 1,8- oder peri-**Amidonaphtoësäure** geht dagegen ähnlich den 1,8-Amidosulfosäuren (S. 636), leicht in ein Anhydrid über, das sog. **Naphtostyril** $C_{10}H_6\begin{cases}[1]CO\\[8]\dot{N}H\end{cases}$, F. 179° (B. **19**, 1131; **20**, 242; **35**, 4218). 1,4-**Amidonaphtoësäure**, F. 177° (B. **28**, 1842). Ueber **Nitro-β-naphtoësäuren** s. B. **24**, R. 637. 2,3-**Amidonaphtoësäure**, F. 214°, wird aus der entsprechenden Oxynaphtoësäure mit Ammoniak gewonnen (B. **28**, 3089). Weitere Nitro- und Amidonaphtoësäuren s. C. 1899 I, 288. 1,3- und 1,4-**Diamido-β-naphtoësäure**, F. 85° und 185°, unter Zerfall in CO_2 und 1,3- bez. 1,4-Naphtylendiamin. Ihre Ester sind auf kernsynthetischem Wege (S. 625) erhalten worden (C. 1907 II, 68, 539).

Oxynaphtoësäuren, Naphtolcarbonsäuren, welche die OH- und COOH-Gruppen in Orthostellung enthalten, werden ähnlich den Orthophenolcarbonsäuren (S. 319) durch Erhitzen der Natriumnaphtole mit CO_2 unter Druck oder Erhitzen der Naphtole in Toluollösung mit Na und CO_2 gewonnen: 1,2-(α-)**Naphtolcarbonsäure** $C_{10}H_6[1](OH)[2](COOH)$, F. 186°, entsteht so aus α-Naphtol; aus β-Naphtolnatrium mit CO_2 entsteht bei 120° bis 145°: 2,1(β)-**Naphtolcarbonsäure**, F. 156° u. Zers., bei 200° bis 250° dagegen 2,3-**Naphtolcarbonsäure**, F. 216°. Aether der β-Naphtolcarbonsäure $AlkO[2]C_{10}H_6COOH$ sind durch Grignard'sche Reaction aus α-Brom-β-naphtolaethern mit Magnesium und CO_2 dargestellt worden (C. 1904 I, 519). Die 2,1-(β-)Naphtolcarbonsäure ist durch leichte Beweglichkeit ihrer Carboxylgruppe ausgezeichnet; beim Erhitzen für sich oder Kochen mit Wasser liefert sie β-Naphtol, mit salpetriger Säure: α-Nitroso-β-naphtol (S. 646), mit Diazobenzolsalzen: Benzolazo-β-naphtol u. s. f. Die 2,3-Säure dagegen ist sehr beständig und gleicht der Salicylsäure; ihrer auffallend gelben Farbe wegen hat man für diese Säure die Formel einer Ketodihydronaphtoësäure $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH_2-CO\\CH=\dot{C}COOH\end{smallmatrix}$ in Betracht gezogen; diese Formel wird gestützt durch das Verhalten der Säure gegen Phenylhydrazin: es bildet sich wahrscheinlich zunächst ein Hydrazon, das weiterhin unter Indolcondensation Phenonaphtocarbazolcarbonsäure bildet (B. **29**, 265; vgl. auch M. **31**, 917).

Mit Thionylchlorid liefern α- und β-Naphtolcarbonsäure die entsprechenden Chloride (C. 1901 II, 1119). Die 2,3-Naphtolcarbonsäure giebt mit PCl_5: 2-Chlor-3-naphtoësäurechlorid, farblos, F. 56°, $Kp._{160}$ 248° (B. **34**, 4158).

Aus 1,2-Naphtoësäurechlorid und Acetyl-2,3-naphtoësäurechlorid sind durch Umsetzung mit Natriummalonsäureester in analoger Weise, wie aus Acetylsalicylsäurechlorid (vgl. S. 419) **β-Oxy**-1,2- und -2,3-**naphtocumarin**, *Naphtotetronsäure* $C_{10}H_6\begin{cases}C(OH):CH \\ O\text{———}CO\end{cases}$, F. 258° und 240°, gewonnen worden (A. **367**, 253; **368**, 43).

Alle drei o-Naphtolcarbonsäuren liefern beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid *Naphtoxanthone* $C_{10}H_6\langle{}^{O}_{CO}\rangle C_{10}H_6$ (B. **25**, 1642).

1,8- oder peri-**Naphtolcarbonsäure** entsteht durch Zersetzen der Diazoverbindung von 1,8-Amidonaphtoësäure und bildet gleich dieser leicht ein *Anhydrid*: das γ-Lacton $C_{10}H_6\begin{cases}[1]O \\ [8]CO\end{cases}$, F. 169°.

Die 2,3-Oxynaphtoësäure giebt mit Diazobenzolchlorid eine gemischte Azoverbindung, welche durch Reduction zu 1,2,3-**Amidooxynaphtoësäure** gespalten wird; letztere liefert beim Kochen mit Schwefelsäure 1,2,3-**Dioxynaphtoësäure**, F. 215° u. Z., die auch aus β-Naphtohydrochinonnatrium mit CO_2 gewonnen und durch Oxydation in **β-Naphtochinoncarbonsäure** übergeführt wird (B. **28**, 3089). Aus α-Naphtohydrochinonnatrium und CO_2 erhält man 1,4-**Dioxy-2-naphtoësäure**, F. 186° u. Z., daneben wird ein der Anthracenreihe angehöriges Condensationsproduct dieser Säure gebildet (J. pr. Ch. [2] **62**, 47). 1,3-**Dioxy-2-naphtoësäure**, *Naphtoresorcincarbonsäure*, F. 145° u. Z., wurde durch Verseifen ihres Aethylesters, F. 83°, dargestellt, welcher synthetisch durch Einwirkung von conc. SO_4H_2 auf Phenacetylmalonester (vgl. S. 625) entsteht (A. **298**, 383). Weitere Dioxynaphtoësäuren s. B. **29**, 39.

D. Naphtalindi- und -polycarbonsäuren: Von den neun bekannten Naphtalindicarbonsäuren ist bemerkenswert die 1,8- oder peri-Säure, die sog. **Naphtalsäure** $C_{10}H_6[1,8](COOH)_2$, dargestellt aus Acenaphten (S. 652) durch Oxydation, sowie aus ihrem Halbnitril, das aus der Diazoverbindung von peri-Amidonaphtoësäure gewonnen wird, durch Verseifung. Das folgende Schema stellt die genetischen Beziehungen einer Reihe von *Perinaphtalinderivaten* zusammen:

NO_2 NO_2	←	NO_2 COOH	→	NH_2 COOH	→	OH COOH		COOHCOOH	←	CH_2—CH_2
peri-Dinitronaphtalin		peri-Nitronaphtoësäure		peri-Amidonaphtoësäure		peri-Naphtolcarbonsäure		Naphtalsäure		Acenaphten.

(peri-Amidonaphtoësäure → Naphtalsäure)

Wie die anderen ähnlichen Periverbindungen (vgl. oben u. S. 640) zerfällt die Naphtalsäure schon beim Erhitzen auf 180°, ohne zu schmelzen, in Wasser und ihr Anhydrid $C_{10}H_6(CO)_2O$, F. 266°, das sich auch beim Behandeln der Säure mit Salzsäure in Alkohol und bei verschiedenen anderen Operationen leicht bildet; dem Phtalsäureanhydrid ähnlich (S. 572) condensirt es sich mit Phenol zu Phenolnaphtaleïn $C_{10}H_6\langle{}^{C(C_6H_4OH)_2}_{CO}\rangle O$ (B. **28**, R. 621), mit Malonsäureester und $ZnCl_2$ zum peri-Naphtindandion $C_{10}H_6\begin{cases}[1]CO \\ [8]CO\end{cases}\rangle CH_2$ (C. 1911 I, 1633). Naphtalimid $C_{10}H_6(CO)_2NH$, F. 300°, liefert beim Behan-

deln mit Natriumhypochlorit Naphtostyril (S. 649) (B. **43**, 440). Ueber Naphtalanil, -phenylhydrazil und weitere Abkömmlinge der Naphtalsäure vgl. B. **28**, 360; **32**, 3283; C. 1902 II, 898; A. **327**, 77. **1,2-Naphtalindicarbonsäure**, aus ihrem Nitril (s. u.) durch Verseifen gewonnen, schmilzt bei 175° unter Uebergang in ihr Anhydrid, F. 105° (B. **25**, 2475). **1,5-Naphtalindicarbonsäure** s. B. **29**, R. 516. **1-Phenylnaphtalin-2,3-dicarbonsäure** $C_6H_4\langle{}^{CH=\!=\!=CCOOH}_{C(C_6H_5):\dot{C}COOH}$ entsteht in Form ihres Anhydrids, F. 255°, in einer an die Benzolringbildungen aus Acetylenen (S. 42) erinnernden Reaction beim Erhitzen von Phenylpropiolsäure $C_6H_5C\vdots CCOOH$ mit Essigsäureanhydrid (S. 414, 624), sowie durch Belichten einer benzolischen Lösung von Dibenzalbernsteinsäureanhydrid (S. 608). Durch Einwirkung von conc. SO_4H_2 geht das farblose Anhydrid in die in bordeauxroten Nadeln krystallisirende Allochrysoketocarbonsäure, F. 288°, über, die beim Schmelzen mit Alkali eine isomere 1-Phenylnaphtalindicarbonsäure, F. 288°, liefert (B. **40**, 3372, 3839; C. 1908 II, 1357):

$$\underset{\dot{C}_6H_5}{C_{10}H_5}\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O \longrightarrow \begin{matrix}C_{10}H_5-COOH\\ \dot{C}_6H_4\;\rangle CO\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}C_{10}H_6COOH\\ \dot{C}_6H_4COOH\end{matrix}.$$

Naphtalintetracarbonsäure $C_{10}H_4[1,4,5,8](COOH)_4$, mit den Carboxylen in den zwei Peristellungen des Naphtalins entsteht aus *Pyrensäure* (S. 664) durch Oxydation (B. **20**, 365).

Naphtonitrile, Cyannaphtaline: Naphtonitrile werden durch Destillation der Alkalisalze der Naphtosulfosäure oder der Phosphorsäureester der Naphtole mit Cyankalium oder gelbem Blutlaugensalz, oder aus den Naphtylaminen mittelst der Diazoverbindungen gewonnen (B. **21**, R. 834).

α-Naphtonitril, *α-Cyannaphtalin* $C_{10}H_7.CN$, F. 37°, Kp. 298°, ist auch aus Formnaphtalid $CHO.NHC_{10}H_7$ erhalten worden. **β-Cyannaphtalin**, F. 66°, Kp. 304°. **1,2-Dicyannaphtalin** $C_{10}H_6[1,2](CN)_2$, F. 190°, entsteht durch Destillation von 1,2-Chlornaphtalinsulfosäure mit Ferrocyankalium (B. **25**, 2475). Ueber weitere isomere Dicyannaphtaline s. A. **152**, 289; J. 1869, 483 u. a. O. **1,4-Dicyan-2,3-dioxynaphtalin** $C_6H_4\langle{}^{C(CN):COH}_{C(CN):\dot{C}OH}$, F. 291°, entsteht kernsynthetisch durch Condensation von Oxalester mit o-Xylylencyanid (S. 625).

12. Dinaphtyl-, Dinaphtylmethan- und Trinaphtylmethanderivate: Verschiedene isomere **Dinaphtyle** sind aus Naphtalin durch Leiten des Dampfes durch glühende Röhren, durch Erhitzen mit $AlCl_3$ oder aus Brom- und Jodnaphtalin mit Na oder Kupferbronze, Erhitzen von Mercuridinaphtyl $Hg(C_{10}H_7)_2$ (B. **28**, R. 184) u. a. m. dargestellt worden. Das α,α-Dinaphtyl liefert beim Erhitzen mit $AlCl_3$ auf 140° unter Verknüpfung der beiden Naphtalinreste in Peri-Stellung einen aus 5 condensirten Benzolringen bestehenden Kohlenwasserstoff, das **Perylen** $C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}[1]\\[8]\end{matrix}\right\}C_{10}H_6$, bronzeglänzende Blättchen, F. 262—265°, dessen Constitution aus seiner Bildung aus 1,8-Dijodnaphtalin beim Erhitzen mit Kupferbronze hervorgeht (B. **43**, 2202). Die den Benzidinen oder 4,4-Diamidodiphenylen entsprechenden **4,4-Diamido-1,1-dinaphtyle** oder **Naphtidine** entstehen neben den **1,1-Diamido-2,2-dinaphtylen** oder **Dinaphtylinen** durch Umwandlung der Hydrazonaphtaline (S. 635) oder direct aus den Naphtylaminen durch Einwirkung von 80 pct. Schwefelsäure bei Gegenwart von Oxydationsmitteln, wie Eisenoxyd und dergl. (B. **25**, R. 949); ebenso entstehen aus den Naphtolen mit Eisenchlorid **Dinaphtole.** Ueber Zweikernchinone der Dinaphtylreihe s. J. pr. Ch. [2] **62**, 31; B. **42**, 1058.

Dinaphtylmethane und ihre Abkömmlinge bilden sich nach analogen Methoden wie die Körper der Diphenylmethanreihe (S. 539): α_2- und β_2-**Dinaphtylmethan** $CH_2(C_{10}H_7)_2$, F. 109° und 92°; **α,β-Dinaphtylmethan**, F. 96°, s. B. **44**, 449; α_3-**Trinaphtylmethan** $(C_{10}H_7)_3CH$, F. 191°, aus seinem Carbinol durch Reduction mit HJ in Eisessig (B. **44**, 1105); **Trichloraethyliden-α,α-dinaphtyl** $CCl_3CH(C_{10}H_7)_2$, F. 156°, geht beim Erwärmen mit Alkohol und Zinkstaub (vgl. S. 579) in **α,α-Naphtostilben** $C_{10}H_7CH{:}CHC_{10}H_7$, F. 161°, über; letzteres steht in naher Beziehung zum Picen (S. 663), in welches es beim Ueberhitzen umgewandelt wird. **β,β-Naphtostilben**, F. 255° (B. **38**, 509). Besonders leicht entstehen aus Naphtylaminen und aus Naphtolen mit Aldehyden: Alkylidendinaphtylamine (C. 1900 II, 481 u. a. O.) und Alkylidendinaphtole; die aus β-Naphtol mit Aldehyden sich bildenden Producte spalten leicht Wasser ab, indem sie in sog. *Xanthene* (s. d.) übergehen, enthalten daher wahrscheinlich die Alkylidengruppen in o-Stellung zu den Hydroxylen: **β-Dinaphtolmethan**, F. 194°, liefert mit $POCl_3$: Dinaphtoxanthen $C_{10}H_6\langle{}^{O}_{CH_2}\rangle C_{10}H_6$, Benzaldehyd und β-Naphtol liefern, neben einem Acetal sogleich ms.-Phenylnaphtoxanthen $C_6H_5CH(C_{10}H_6)_2O$ (B. **25**, 3477; **26**, 83). Aus β-Napholnatrium und Chloroform bei 150° entsteht ein Anhydrid des Trioxytrinaphtylmethans $HOC_{10}H_6CH[C_{10}H_6]_2O$, F. 273°, welches auch durch Condensation von β-Naphtol mit β-Naphtolaldehyd gebildet wird (C. 1901 I, 945, 1010).

α,α- und **β,β-Dinaphtylcarbinol** $(C_{10}H_7)_2CHOH$, aus α- bez. β-Naphtylmagnesiumbromid und Ameisensäureester; α,α,α- und **α,α,β-Trinaphtylcarbinol** $(C_{10}H_7)_3COH$, F. 169° und 264°. Die Dinaphtylcarbinole, auffallenderweise dagegen nicht die Trinaphtylcarbinole, zeigen die gleiche Beweglichkeit der Hydroxylgruppe wie im Diphenyl- und Triphenylcarbinol (S. 543, 555). Mit Salzsäure entstehen leicht die entsprechenden Chloride $(C_{10}H_7)_2CHCl$, aus denen mit Mg und CO_2 α,α- und **β,β-Dinaphtylessigsäure** $(C_{10}H_7)_2CHCO_2H$, F. 228° und 179°, erhalten wurden. Beim Behandeln mit Zink und Salzsäure gehen die Dinaphtylcarbinole leicht unter Abspaltung von Wasser in α,α- bez. β,β-Dinaphtofluoren (S. 666) über (B. **42**, 2377, 2392; **43**, 2824).

Eine grössere Anzahl von Farbstoffen der Naphtyldiphenyl-, Dinaphtylphenyl- und Trinaphtylmethanreihe sind nach bekannten Methoden dargestellt worden. Sie besitzen jedoch wegen ihrer Schwerlöslichkeit und ihres hohen Preises kein practisches Interesse (B. **37**, 1899).

13. **Acenaphten:** Ein eigentümliches Derivat des Naphtalins ist das peri-**Aethylennaphtylen** oder **Acenaphten**: $C_{10}H_6\begin{cases}[1]CH_2\\ \quad\; | \\ [8]CH_2\end{cases}$, F. 95°, Kp. 277°, welches pyrogen aus α-Aethylnaphtalin, oder durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf *α-Bromaethylnaphtalin* $C_{10}H_7.CH_2.CH_2Br$ entsteht. Es findet sich im Steinkohlenteer und wird daraus gewonnen. Die 1,8-Stellung der Aethylengruppe wird bewiesen durch die Oxydation des Acenaphtens zu Naphtalsäure (S. 650) mittelst Natriumbichromat und Schwefelsäure; als Nebenproduct bei dieser Oxydation entsteht **Acenaphtenchinon** $C_{10}H_6(CO)_2$, F. 261°, welches durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig in das auch synthetisch aus α-Naphtylessigsäurechlorid und $AlCl_3$ erhaltene (C. 1911 I, 359) **Acenaphtenon** $C_{12}H_8O$, F. 121°, mit HJ und Phosphor in **Bisacenaphtylidendion** $(C_{12}H_6O)_2$, F. 294°, umgewandelt, durch Alkali zu Naphtaldehydsäure aufgespalten wird (B. **26**, R. 710; A. **290**, 195; C. 1899 II, 378; 1909 II, 775):

$C_{10}H_6\langle{}^{C=C-}_{\dot{C}O\dot{C}O}\rangle C_{10}H_6 \xleftarrow{H}$ Bisacennaphtylidendion; $C_{10}H_6\langle{}^{CH_2}_{\dot{C}O} \xleftarrow{H}$ Acenaphtenon; $-C_{10}H_6\langle{}^{CO}_{\dot{C}O}$ Acenaphtenchinon $\rightarrow C_{10}H_6\langle{}^{CHO}_{COOH}$ od. $C_{10}H_6\langle{}^{CH(OH)}_{\dot{C}O}\rangle O$ Naphtaldehydsäure.

Das Monoxim des Acenaphtenchinons $C_{12}H_6O(NOH)$, F. 230°, giebt durch Beckmann'sche Umlagerung: Naphtalimid (C. 1903 I, 881).

Durch Bromiren, Nitriren und Acidyliren wird Acenaphten in 4-Stellung substituirt, was durch Umwandlung der entsprechenden Derivate in Abkömmlinge der Naphtalsäure bewiesen wird (A. **327**, 77; B. **43**, 2473).

Acenaphtenchinon vereinigt sich bei Gegenwart von Condensationsmitteln wie $AlCl_3$, $ZnCl_2$ leicht mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, Aminen und Phenolen zu Diarylacenaphtenonen $C_{10}H_6\langle{}^{CO}_{\dot{C}(R)_2}$ (B. **43**, 2915). **9,9-Diphenylacenaphtenon** $C_{10}H_6\langle{}^{CO}_{\dot{C}(C_6H_5)_2}$, F. 174°, entsteht auch aus dem 9,10-**Diphenylacenaphtenglycol** $C_{10}H_6\langle{}^{C(OH)C_6H_5}_{\dot{C}(OH)C_6H_5}$, F. 156°, dem Einwirkungsproduct von C_6H_5MgBr auf Acenaphtenchinon, beim Erwärmen mit conc. HCl (Pinakolinumlagerung). Mit Indoxyl (s. d.) und Thioindoxyl (β-Oxythionaphten) condensirt sich Acenaphtenchinon zu einem violetten bez. roten Küpenfarbstoff: $C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C{:}C\langle{}^{CO}_{\dot{C}_{10}H_6}$ und $C_6H_4\langle{}^{CO}_{S}\rangle C{:}C\langle{}^{CO}_{\dot{C}_{10}H_6}$ (B. **41**, 3331; C. 1909 II, 775).

Leitet man Acenaphtendampf über glühendes Bleioxyd, so entsteht durch Abspaltung von 2H: **Acenaphtylen** $C_{10}H_6\langle{}^{CH}_{\ddot{C}H}$, gelbe Tafeln (B. **26**, 2354), F. 92°, Kp. 270° u. Z., das durch Chromsäure ebenfalls zu Naphtalsäure oxydirt wird. Ueber eine Synthese substituirter Acenaphtylene s. A. **369**, 157. Erhitzt man Acenaphten mit Schwefel auf ca. 290°, so entsteht **Dinaphtylenthiophen** $C_{10}H_6\left\{{}^{C——C}_{\ddot{C}-S-\ddot{C}}\right\}C_{10}H_6$, rote Nadeln, F. 278°, neben dem gelben Kohlenwasserstoff $\left[C_{10}H_6\langle{}^{C}_{\ddot{C}}\right]_3$: **Trinaphtylenbenzol**, F. 387° (B. **36**, 962). Durch Reduction mit Wasserstoff und fein verteiltem Nickel erhält man aus Acenaphten **Tetrahydroacenaphten**, Kp. 254° (C. 1901 II, 202), und **Dekahydroacenaphten** Kp. 230—234° (B. **42**, 2094).

14. Hydronaphtalinverbindungen.

Wie an das Benzol die hydroaromatischen Verbindungen, so schliessen sich an das Naphtalin die Hydronaphtaline. Das Naphtalin und seine Derivate addiren leichter als die Benzolabkömmlinge Wasserstoff und Halogen. Die nur in einem Kern hydrirten Naphtalinderivate sind deshalb bemerkenswert, weil sie an einer Substanz die Unterschiede zwischen *aromatischem* und *hydroaromatischem* oder *alicyclischem* Kern erkennen lassen. Indem der nicht hydrirte Kern des betreffenden Naphtalinderivats aromatische Eigenschaften behält, der hydrirte, *alicyclische* dagegen diejenigen eines Fettradicals annimmt, gewinnt das ganze System den Character eines homologen Benzolderivats (Bamberger, A. **257**, 1).

A. **Dihydronaphtalinderivate:** Durch Reduction von Naphtalin in aethylalkoholischer, siedender Lösung mit Natrium entsteht **Dihydronaphtalin** $C_{10}H_{10}$, F. 15°, Kp. 212°, welches die beiden hinzutretenden H-Atome in 1,4-Stellung enthält, da es durch Oxydation in o-Phenylendiessigsäure übergeführt wird. Es ist als der Kohlenwasserstoff des α-Naphtochinons aufzufassen. Das Dihydronaphtalin verhält sich den Olefinen, z. B. dem Aethylen, darin ähnlich, dass es leicht zwei einwertige Atome oder Radicale addirt: mit Brom bildet es ein Dibromid, mit ClOH ein Glycolchlorhydrin (s. S. 656); das aus letzterem leicht zu gewinnende Tetrahydronaphtylenoxyd (S. 656) vermag sich umzulagern in 1,2-**Dihydro-β-naphtol** $C_{10}H_{10}O$, $Kp._{28}$ 162—168°, das durch Oxydation: Dihydroisocumarincarbonsäure (S. 626), durch H_2O-Abspaltung leicht: Naphtalin bildet (A. **288**, 74):

$$C_6H_4\left<\begin{array}{l}CH=CH\\CH=\dot{C}H\end{array}\right. \rightarrow C_6H_4\left<\begin{array}{l}CH_2-CH\\CH_2-\ddot{C}H\end{array}\right. \rightarrow C_6H_4\left<\begin{array}{l}CH_2-CH\\CH_2-\dot{C}H\end{array}\right>O \rightarrow C_6H_4\left<\begin{array}{l}CH_2-CHOH\\CH=\dot{C}H\end{array}\right. \rightarrow C_6H_4\left<\begin{array}{l}CH=CH\\CH=\dot{C}H\end{array}\right.$$

Naphtalin — Dihydronaphtalin — Tetrahydronaphtylenoxyd — Dihydro-β-naphtol — Naphtalin.

Phenyldihydronaphtalin $C_6H_4\left<\begin{array}{l}CH(C_6H_5).CH\\CH_2——\ddot{C}H\end{array}\right.$, F. 50°, entsteht aus Phenylbromtetrahydronaphtoësäure (S. 656) beim Kochen mit Sodalösung oder besser Diaethylanilin (A. **306**, 235).

Naphtalindichlorid $C_{10}H_8Cl_2$, aus Naphtalin mit Kaliumchlorat und Salzsäure, ist ein gelbliches Oel, das schon bei 40—50° unter HCl-Abspaltung in α-Chlornaphtalin übergeht.

Dihydronaphtoësäuren: Durch Reduction mit Natriumamalgam nehmen α- und β-Naphtoësäure zunächst 2H-Atome in den mit Carboxyl verbundenen Ring auf und bilden in der Kälte: *labile*, β,γ-ungesättigte, in der Wärme: *stabile*, α,β-ungesättigte **Dihydronaphtoësäuren** $C_{10}H_9.CO_2H$: α-, stabil F. 125°, α-, labil F. 91°, β-, stabil F. 161°, β-, labil F. 104°.

Durch Kochen mit Natronlauge werden die labilen Modificationen in die stabilen umgewandelt. Die stabile α-Säure giebt bei der Oxydation mit MnO_4K Hydrozimmtcarbonsäure, die labile nur Oxalsäure und Phtalsäure; das Dibromid der labilen β-Säure geht im Gegensatz zur stabilen Modification leicht in ein gebromtes Lacton über; aus diesen Tatsachen folgen für die stabile α- und die labile β-Säure folgende Formeln (A. **266**, 169):

$$C_6H_4\left<\begin{array}{l}CH_2——CH_2\\C(COOH)=\dot{C}H\end{array}\right. \rightarrow C_6H_4\left<\begin{array}{l}CH_2—CH_2\\COOH\,\dot{C}OOH\end{array}\right. \qquad C_6H_4\left<\begin{array}{l}CH=CH\\CH_2-\dot{C}H.COOH\end{array}\right. \rightarrow C_6H_4\left<\begin{array}{l}CH—CHBr\\CH_2-\dot{C}H.CO—O\end{array}\right.$$

stabile Dihydro--naphtoësäure — labile Dihydro-β-naphtoësäure.

Die Dihydro-β-naphtoësäuren geben durch Oxydation mit Ferridcyankalium wieder β-Naphtoësäure. Die stabile α-Dihydronaphtoësäure addirt ähnlich anderen α,β-ungesättigten Carbonsäuren in Form ihres Esters Natriumacetessigester unter Bildung eines δ-Ketonsäureesters, der sich indessen unter Alkohol-Abspaltung sogleich weiter zu einem hydrirten Abkömmling des Phenanthrens (S. 658) condensirt (B. **31**, 1896).

α-**Phenyldihydro-β-naphtoësäure** $C_{10}H_8(C_6H_5)COOH$, F. 191°, erhält man durch Condensation von Dibenzalpropionsäure (S. 607) mittelst Eisessig-Schwefelsäure (A. **306**, 156).

B. **Tetrahydronaphtalinderivate:** **Tetrahydronaphtalin** $C_{10}H_{12}$, Kp. 206°, entsteht durch Reduction von Naphtalin mit Natrium und Amylalkohol, HJ-Säure und Phosphor, oder Wasserstoff und feinverteiltem Ni bei 190°, ferner aus ar-Tetrahydronaphtylamin durch Eliminiren der NH_2-Gruppe: die H-Atome stehen daher nur in einem Kern (S. 655). **Naphtalintetrachlorid**

$C_{10}H_8Cl_4$, F. 182°, durch Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung von Naphtalin erhalten, bildet beim Kochen mit alkoholischem Kali Dichlornaphtalin (S. 630). Ueber Oxydation des Naphtalintetrachlorids s. B. **28**, R. 392. Ueber Chloradditionsproducte gechlorter und sulfurirter Naphtaline s. B. **24**, R. 713. **Naphtalintetrabromid**, F. 111° (C. 1897 I, 984).

Besonders bemerkenswert sind die Hydrirungsproducte der Naphtylamine und Naphtole, welche in siedender amylalkoholischer Lösung mit Na behandelt je 4 H-Atome in einen Kern aufnehmen. Ist dieser Kern der Träger der NH_2- oder OH-Gruppe, so verliert das betreffende Derivat den Character eines Naphtylamins oder Naphtols und nimmt denjenigen eines in der Seitenkette amidirten oder hydroxylirten homologen Benzols an; wird jedoch der nicht substituirte Kern hydrirt, so erhalten die Substanzen den Character homologer Aniline oder Phenole; letztere Tetrahydroderivate werden als *aromatische* (ar-), die ersteren als *aliphatisch-cyclische* oder *alicyclische* (ac-) bezeichnet:

H_2, H_2, H_2, $H(NH_2)$ — ac-Tetrahydro-α-naphtylamin

HO, H_2, H_2, H_2, H_2 — ar-Tetrahydro-β-naphtol

H_2, H_2, H_2, NH_2 $H(NH_2)$ — ar, ac-Tetrahydro-1,5-naphtylendiamin.

α-Naphtylamin und α-Naphtol bilden bei der Reduction ar-Tetrahydro-α-naphtylamin und α-naphtol, die β-Verbindungen bilden nebeneinander das ar- und das ac-Tetrahydroderivat, und zwar letzteres vorwiegend. 1,5-Naphtylendiamin liefert ac-, ar-Tetrahydronaphtylendiamin, das durch Ersatz der aromatischen NH_2-Gruppe durch Wasserstoff ac-Tetrahydro-α-naphtylamin bildet.

ar-Tetrahydronaphtylamine $NH_2.C_6H_3{:}(C_4H_8)$, α- Kp. 275°, β- Kp. 276°, schwache Basen, bilden Diazo- und Azoverbindungen; sie reduciren leicht die Salze von Edelmetallen; durch Oxydation mit MnO_4K geben sie Oxalsäure und Adipinsäure (S. 627). Die α-Verbindung liefert durch Oxydation mit Chromsäure ar-**Tetrahydro-α-naphtochinon** $C_6H_2O_2{:}(C_4H_8)$, F. 55°, das durchaus dem Benzochinon gleicht, und weit stärker oxydirende Eigenschaften als das α-Naphtochinon besitzt. ac-**Tetrahydronaphtylamine** $C_6H_4{:}(C_4H_7.NH_2)$, α- Kp. 246°, β- Kp. 249°, starke Basen, die CO_2 aus der Luft aufnehmen; sie bilden keine Diazoverbindungen; Oxydation mit MnO_4K öffnet nur den hydrirten Ring unter Bildung von o-Zimmtcarbonsäure. Aus dem β-, ac-Tetrahydronaphtylamin ist mittelst d-Bromcamphersulfosäure eine optisch aktive rechtsdrehende Modification erhalten worden (C. 1899 II, 255; 1900 I, 862). ac-, ar-**Tetrahydro-1,5-naphtylendiamin** $NH_2.C_6H_3{:}(C_4H_7.NH_2)$, F. 77°, Kp. 264°, vereinigt in sich zugleich die Eigenschaften eines aromatischen und eines alicyclischen Amins; es ist in eine rechts- und eine linksdrehende Modification gespalten worden.

ar-Tetrahydro-α-naphtol $OH.C_6H_3{:}(C_4H_8)$, F. 69°, Kp. 265°, entsteht auch aus ar-Tetrahydro-α-naphtylamin mittelst der Diazoverbindung. ac-**Tetrahydro-β-naphtol** $C_6H_4{:}(C_4H_7OH)$, Oel, Kp. 264°, zeigt den Character eines Fettalkohols und gleicht den ähnlich zusammengesetzten Campheralkoholen, dem Menthol und Borneol (S. 477, 505).

Eine Reihe von Tetrahydronaphtalinderivaten sind vom Dihydronaphtalin (S. 654) ausgehend erhalten worden: Phenol addirt sich an Dihydronaphtol zu **Tetrahydronaphtylphenol** $C_6H_4{:}(C_4H_7.C_6H_4OH)$, F. 130° (B. **24**, 179), Brom zu **Dihydronaphtalindibromid** $C_6H_4{:}(C_4H_6Br_2)$. Letzteres giebt beim Kochen

mit Kalicarbonat oder durch Umsetzung mit Silberacetat und darauffolgende Verseifung **Tetrahydronaphtylenglycol** $C_6H_4\langle{CH_2-CHOH \atop CH_2-CHOH}$, cis-Form F. 135°, trans-Form F. 118°, das durch Oxydation zu o-Phenylendiessigsäure gespalten wird. Es ist ein Analogon des Aethylenglycols; das Chlorhydrin (S. 654) $C_{10}H_{10}Cl(OH)$, F. 117°, giebt mit Kali **Tetrahydronaphtylenoxyd** $C_{10}H_{10}O$, F. 43°, Kp. 258°, das alle chemischen Eigenschaften des Aethylenoxyds (Bd. I) zeigt. Durch Einwirkung von Basen sind aus dem Chlorhydrin eine Reihe von „*Alkinen*" dargestellt worden, von denen das **Trimethyl-oxytetrahydronaphtylenammoniumhydroxyd** $C_6H_4\langle{CH_2-CHOH \atop CH_2-CHN(CH_3)_3OH}$ wegen seiner nahen Beziehungen zum Cholin (Bd. I) erwähnt werden möge. Durch Einwirkung schwacher Alkalien wird das Chlorhydrin in das mit Tetrahydronaphtylenoxyd isomere **β-Ketotetrahydronaphtalin** $C_6H_4\langle{CH_2-CH_2 \atop CH_2-CO}$, F. 18°, $Kp._{16}$ 138°, übergeführt, welches auch durch Destillation von o-Phenylenpropionessigsäure (S. 352) erhalten wird (B. **28**, R. 745); es verhält sich gegen Natriumbisulfit, Phenylhydrazin, Hydroxylamin wie ein Fettketon (B. **27**, 1547). **α-Ketotetrahydronaphtalin** $C_6H_4\langle{CH_2-CH_2 \atop CO-CH_2}$ erhält man durch intramoleculare Condensation von γ-Phenylbuttersäurechlorid (S. 271) mittelst $AlCl_3$ (C. 1899 I, 792).

Diketotetrahydronaphtaline werden in Form ihrer Chlorderivate durch Einwirkung von Chlor auf die entsprechenden Dioxynaphtaline oder Naphtochinone (S. 643, 644) gewonnen (A. **300**, 180; **334**, 342):

$$C_6H_4\langle{CO-CO \atop CCl_2-CCl_2}, \quad C_6H_4\langle{CO-CCl_2 \atop CO-CCl_2}, \quad C_6H_4\langle{CO-CCl_2 \atop CCl_2-CO}, \quad C_6H_4\langle{CCl_2-CO \atop CCl_2-CO}.$$

Diketotetrahydronaphtylenoxyd $C_6H_4\langle{CO-CH \atop CO-CH}\rangle O$, F. 136°, entsteht aus α-Naphtochinon mit Chlorkalklösung (s. S. 643 und A. **286**, 71).

Die Tetrahydronaphtoësäuren sind wiederum in aromatische und alicyclische zu trennen. **ar-Tetrahydro-α-naphtoësäure** $COOH.C_6H_3:(C_4H_8)$, Amid F. 182°, entsteht aus ihrem Nitril, dem Umsetzungsproduct von ar-Tetrahydro-α-naphtalindiazochlorid mit Cyankalium-Cyankupfer.

ac-Tetrahydronaphtoësäuren, α- F. 85°, β- F. 96°, entstehen durch Reduction der Naphtoë- und Dihydronaphtoësäuren mit Natriumamalgam. Sie sind gegen Permanganat beständiger als die Dihydro-säuren, wodurch sie sich diesen gegenüber als gesättigte Säuren erweisen. Bei längerer Einwirkung des Oxydationsmittels werden sie zu Phtalsäure und Oxalsäure oxydirt (A. **266**, 202). Spaltung der Tetrahydronaphtoësäuren in ihre optisch activen Componenten s. C. 1906 II, 962. **ac-Phenyltetrahydro-β-naphtoësäure** $C_6H_4[C_4H_6(C_6H_5)COOH]$, F. 177°, wird durch Reduction der Phenylbromtetrahydronaphtoësäure, F. 205°, erhalten, die man synthetisch durch Einwirkung von Brom bei 0° auf die Chloroformlösung von Benzylphenylisocrotonsäure (S. 608) gewinnt (A. **306**, 231).

ac-Tetrahydronaphtalindicarbonsäure $C_6H_4[C_4H_6(CO_2H)_2]$ schmilzt bei 199° unter Bildung ihres bei 184° schmelzenden Anhydrids. Letzteres entsteht beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Tetrahydronaphtalintetracarbonsäure, deren Ester synthetisch aus o-Xylylenbromid mit der Natriumverbindung des Dimalonsäureesters gewonnen wird (S. 624) (B. **17**, 448). **Tetrahydro-1,5-naphtalindicarbonsäure**, F. 238° (B. **29**, R. 517).

C. **Hexa-, Octo- und Dekahydronaphtalin** $C_{10}H_{14}$, $C_{10}H_{16}$ und $C_{10}H_{18}$, Kp. 200°, 185—190° und 188°, sind durch Erhitzen von Naphtalin mit Jod-

wasserstoffsäure und Phosphor erhalten worden, Dekahydronaphtalin auch durch Reduction mit Wasserstoff und Nickel bei 160° (B. **16**, 796, 3032; A. **187**, 164). **Dekahydro-α- und -β-naphtol** $C_{10}H_{17}OH$, F. 62° und 75°, Kp.$_{14}$ 109° und 112°, entstehen leicht durch Reduction von α- und β-Naphtol mit Wasserstoff und Ni; durch Abspaltung von Wasser liefern sie zwei isomere **Octohydronaphtaline**, Kp. 190° und 191°, durch Oxydation mit CrO_3 die entsprechenden Ketone $C_{10}H_{16}O$, F. 32° und Kp. 240°, deren Oxime durch Na und Alkohol zum α- und β-**Dekahydronaphtylamin** $C_{10}H_{17}NH_2$, Kp.$_{14}$ 97° und 112°, reducirt werden (C. 1911 I, 318).

3. Phenanthrengruppe.

Das Phenanthren findet sich im Steinkohlenteer neben dem Anthracen (S. 670), ferner neben Fluoranthen und Pyren (S. 663) im *Stubb*, einem Destillationsproduct der Quecksilbererze von Idria. Es entsteht synthetisch 1. neben Diphenyl, Anthracen und anderen Kohlenwasserstoffen aus verschiedenen Benzolverbindungen, wenn man ihre Dämpfe durch glühende Röhren leitet, so aus Toluol, aus Stilben, aus Diphenyl mit Aethylen, und besonders aus Dibenzyl sowie aus o-Ditolyl:

$$\begin{array}{c}C_6H_5.CH_2\\ |\\ C_6H_5.CH_2\\ \text{Dibenzyl}\end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}C_6H_4-CH\\ |\quad\ \ \|\\ C_6H_4-CH\\ \text{Phenanthren}\end{array} \longleftarrow \begin{array}{c}C_6H_4-CH_3\\ |\\ C_6H_4-CH_3\\ \text{o-Ditolyl.}\end{array}$$

2. Aus Natrium und o-Brombenzylbromid neben Anthracen (S. 670):

$$\begin{array}{c}C_6H_4-CH\\ |\quad\ \ \|\\ C_6H_4-CH\\ \text{Phenanthren}\end{array} \longleftarrow \begin{array}{c}Br[1]C_6H_4[2]CH_2Br\\ Br[1]C_6H_4[2]CH_2Br'\end{array}\quad \begin{array}{c}Br[1]C_6H_4[2]CH_2Br\\ BrCH_2[2]C_6H_4[1]Br\end{array} \longrightarrow CH\begin{array}{c}\diagup C_6H_4 \diagdown\\ \diagdown C_6H_4 \diagup\end{array}CH \ \text{Anthracen.}$$

3. Durch Erhitzen von Cumaron mit Benzol (B. **23**, 85):

$$\begin{array}{c}C_6H_4-CH\\ |\qquad\ \ \|\\ O\text{——}CH\\ \text{Cumaron}\end{array} + C_6H_6 \longrightarrow \begin{array}{c}C_6H_4-CH\\ |\quad\ \ \|\\ C_6H_4-CH\\ \text{Phenanthren.}\end{array}$$

Aehnlich entsteht aus Cumaron und Naphtalin Chrysen (S. 663), aus Furfuran und Anilin Amidonaphtalin (S. 625).

4. o-Amido-α-phenylzimmtsäure giebt beim Behandeln ihrer Diazoverbindung mit Cu-Pulver: Phenanthrencarbonsäuren (B. **29**, 496):

$$\begin{array}{c}CH-C_6H_4.N_2OH\\ CO_2H.\ddot{C}-C_6H_5\end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}CH-C_6H_4\\ CO_2H\ddot{C}-\dot{C}_6H_4\end{array}.$$

Die Reaction erinnert an die Bildung des Diphenyls aus Benzol und Diazobenzol, sowie die des Diphenylenketons aus der Diazoverbindung des o-Amidobenzophenons (S. 547, 665). Durch Verallgemeinerung dieser Synthese sind noch mehrere Phenanthrenderivate dargestellt worden. Die Methode gestattet Abkömmlinge des Phenanthrens mit bekannter Stellung der Substituenten herzustellen (B. **33**, 162, 1810; **34**, 3998; **39**, 3106).

5. Der Synthese des α-Naphtols aus Phenylisocrotonsäure (S. 625) völlig analog ist die Bildung von 4-Oxyphenanthren durch Erhitzen von β-*Naphtylisocrotonsäure* (A. **379**, 351, 362):

$$C_{10}H_7\diagup\begin{array}{l}[\beta]CH{=}CH\\ HOCO-\dot{C}H_2\end{array} \longrightarrow C_{10}H_6\begin{array}{l}\diagup CH{=\!=}CH\\ \diagdown C(OH){:}\dot{C}H\end{array}.$$

6. Von Interesse ist ferner folgende von einem Naphtalinderivat ausgehende Synthese des Phenanthrens: *Dihydro-β-naphtoësäureester* (1) condensirt sich mit Acetessigester zu einem Diketooctohydrophenanthrencarbonsäureester, der durch Verseifung und CO_2-Abspaltung *Octohydrodiketophenanthren* (2) liefert, das durch Zinkstaubdestillation Phenanthren (3) giebt (B. **31**, 1896):

(1)
CH_2—CH_2—CCO_2R
C_6H_4———CH
→
(2)
CH_2—CH_2—CH—CO—CH_2
C_6H_4———CH—CH_2—CO
→
(3)
CH=CH—C—CH=CH
C_6H_4———C—CH=CH.

Diesen Bildungsweisen gemäss muss das Phenanthren als ein Diphenylderivat aufgefasst werden, in welchem 2 Orthostellen der 2 Benzolringe durch die Gruppe CH=CH verbunden sind, welche daher mit 4 C-Atomen der 2 Benzolringe einen dritten normalen Benzolring bildet:

6 5 4 3
7 CH<CH=CH>C——C<CH=CH>CH 2
CH—C< >C—CH
8 CH=CH 1
9 10

Zu denselben Schlüssen führt die Oxydation des Phenanthrens, bei der zunächst Phenanthrenchinon, weiterhin Diphensäure (S. 537) und o-Phtalsäure gebildet wird:

C_6H_4—CH C_6H_4—CH	→	C_6H_4—CO C_6H_4—CO	→	C_6H_4—COOH C_6H_4—COOH
Phenanthren		Phenanthrenchinon		Diphensäure.

Da Phenanthren und Phenanthrenderivate als Abbauproducte der wichtigen Alkaloïde *Morphin*, *Codeïn* und *Thebaïn* erhalten wurden, hat die Chemie des Phenanthrens neuerdings eingehendere Bearbeitung gefunden.

Phenanthren $C_{14}H_{10}$, F. 99°, Kp. 340°, farblose Krystalle, löst sich leicht in Aether und Benzol, schwerer in Alkohol und Wasser: die Lösungen fluoresciren bläulich.

Pikrat $C_{14}H_{10}.C_6H_3O(NO_2)_3$, gelbe Nadeln, F. 144°. Ueber Gewinnung des Phenanthrens aus dem Rohanthracen s. A. **196**, 34; B. **19**, 761.

Alkylirte Phenanthrene: 1- und 3-**Methylphenanthren** $C_{14}H_9.CH_3$, F. 123° und 65°, entstehen aus den synthetisch nach Methode 4 (S. 657) gewonnenen 1- und 3-Methylphenanthren-9-carbonsäuren durch CO_2-Abspaltung. 9,10-**Dimethylphenanthren** $C_{14}H_8(CH_3)_2$, F. 139°, durch Reduction des 9,10-Dimethyl-9,10-dioxydihydrophenanthrens (S. 660) mit HJ und Phosphor (B. **39**, 3110; A. **362**, 250). 9,10-**Diphenylphenanthren** $C_{14}H_8(C_6H_5)_2$, F. 235°, ist kernsynthetisch durch Einwirkung von $AlCl_3$ auf Tetraphenylaethylen (S. 597) gewonnen worden (B. **38**, 203). Es entsteht ferner durch eine bemerkenswerte Atomverschiebung bei der Reduction des Benzoylphenylfluorens (S. 667) mit HJ und Phosphor, eine Reaction, die der Bildung von Tetraphenylaethylen aus β-Benzpinakolin (S. 598) entspricht (B. **37**, 2887):

C_6H_4>C<COC_6H_5 / C_6H_4 C_6H_5 → [C_6H_4>C<$CH(OH)C_6H_5$ / C_6H_4 C_6H_5] → $C_6H_4.C.C_6H_5$ / $C_6H_4.C.C_6H_5$.

Halogenphenanthrene: Durch Einwirkung von Chlor auf Phenanthren entstehen Substitutionsproducte: 9,10-**Dichlor**- und 2,9,10-**Trichlorphenanthren** $C_{14}H_8Cl_2$ und $C_{14}H_7Cl_3$, F. 161° und 124° (B. **39**, 3891); das **Octochlorphenanthren** $C_{14}H_2Cl_8$, F. 270—280°, wird durch weiteres Chloriren

in C_6Cl_6 und CCl_4 gespalten. Brom in CS_2-Lösung addirt sich zu Phenanthrendibromid $C_{14}H_{10}Br_2$, das unter HBr-Abspaltung in 9-**Bromphenanthren** $C_{14}H_9Br$, F. 63°, übergeht, welches durch Chromsäure zu Phenanthrenchinon oxydirt wird und beim weiteren Bromiren 4,9-(4,10)-**Dibromphenanthren** $C_{14}H_8Br_2$, F. 112—113°, giebt, das durch Oxydation 4-Bromphenanthrenchinon liefert (A. **321**, 330; B. **37**, 3553).

Nitrophenanthrene: Beim Nitriren von Phenanthren entstehen drei Nitrophenanthrene, von denen eines als 3-**Nitrophenanthren** $C_{14}H_9[3]NO_2$, F. 170—171°, bestimmt wurde (B. **34**, 3532); nitrirt man mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Salpetersäure in Eisessig, so entsteht 9-**Nitrophenanthren**, F. 116—117°, welches auch aus einem Einwirkungsproduct von Salpetrigsäure-Gas auf Phenanthren durch Behandlung mit Natriumaethylatlösung gewonnen wird (B. **36**, 2508). Durch Kochen mit methylalkoholischem Kali wird das 9-Nitrophenanthren unter primärer Anlagerung von 2 Mol. CH_3OK und Zwischenbildung des Phenanthrenchinonoximdimethylacetals in das isomere Phenanthrenchinonmonoxim umgelagert (A. **355**, 307):

$$(C_6H_4)_2\left\langle\begin{matrix}CNO_2\\ \ddot{C}H\end{matrix}\right. \longrightarrow (C_6H_4)_2\left\langle\begin{matrix}C{:}NOK\\ \dot{C}(OCH_3)_2\end{matrix}\right. \longrightarrow (C_6H_4)_2\left\langle\begin{matrix}C{:}NOH\\ \dot{C}O\end{matrix}\right. .$$

vgl. die analoge Umlagerung des 7-Nitrostilbens (S. 585), des 1- und 2-Nitronaphtalins (S. 631) und des 9-Nitroanthracens (S. 673).

Amidophenanthrene, Phenanthrylamine sind teils durch Reduction der Nitrophenanthrene, teils aus den Phenanthrolen (s. u.) durch Erhitzen mit NH_3-Salzen erhalten worden: 2-**Amidophenanthren** $C_{14}H_9(NH_2)$, F. 85°, 3-**Amidophenanthren**, F. 87°; 9-**Amidophenanthren**, F. 135—136°, ist auch aus dem Azid der 9-Phenanthrencarbonsäure bereitet worden (A. **321**, 312; B. **34**, 1461; **35**, 2726). 9,10-**Diamidophenanthren** $\begin{matrix}C_6H_4—CNH_2\\ \dot{C}_6H_4—\ddot{C}NH_2\end{matrix}$, aus Phenanthrenchinondioxim durch Reduction gewonnen, giebt durch Luftoxydation Diphenanthrylazin $C_{14}H_8{:}N_2{:}C_{14}H_8$ (B. **35**, 2738).

Phenanthrensulfosäuren: Beim Sulfuriren von Phenanthren entstehen 3-, 2- und 9-**Phenanthrensulfosäuren** $C_{14}H_9.SO_3H$ (3-Sulfochlorid, F. 108°, 2-Sulfochlorid, F. 156°, 9-Sulfochlorid, F. 125°), deren Constitution durch Ueberführung in die Oxy- und Cyanphenanthrene bestimmt wurde (A. **321**, 251; **369**, 104; **379**, 79; B. **34**, 4004).

Oxyphenanthrene, Phenanthrole sind durch Kalischmelze aus den Sulfosäuren und aus den Phenanthrylaminen, ihre Aether auch aus den synthetisch gewonnenen methoxylirten Phenanthren-9-carbonsäuren durch CO_2-Abspaltung dargestellt worden, wodurch die Constitution der fünf möglichen und bekannten Isomeren festgelegt wurde: 1-**Methoxyphenanthren** $C_{14}H_9$-[1-](OCH_3), F. 106°, 2-**Phenanthrol** $C_{14}H_9[2]OH$, F. 168° (Methylaether F. 99°), 3-**Phenanthrol**, F. 124° (Methylaether F. 63°), 4-**Phenanthrol**, F. 108° (Methylaether F. 68°), entsteht kernsynthetisch durch Erhitzen von β-Naphtylisocrotonsäure (S. 657); 9-**Phenanthrol**, *Phenanthron* $\begin{matrix}C_6H_4—CH\\ \dot{C}_6H_4—\ddot{C}OH\end{matrix}$ oder $\begin{matrix}C_6H_4—CH_2\\ \dot{C}_6H_4—\dot{C}O\end{matrix}$, F. 153°, entsteht auch durch Reduction von Phenanthrenchinon mit HJ-Säure oder aus Phenanthrenchinondichlorid $C_{14}H_8OCl_2$; es liefert mit Diazobenzolsalzen das 10-Benzolazo-9-phenanthrol, F. 165°, das identisch ist mit dem Einwirkungsproduct von Phenylhydrazin auf Phenanthrenchinon (vgl. S. 661). 2-, 3- und 9-Phenanthrol gleichen dem β-Naphtol (A. **321**, 276; B. **34**, 1461, 3998; **41**, 4215). Von den Amidophenanthrolen (vgl. A. **321**, 286, 295) und den Dioxyphenanthrenen sind die 9,10-Derivate hervorzuheben. 9,10-**Amidooxyphenanthren** $C_{12}H_8\left\langle\begin{matrix}C(OH)\\ \ddot{C}(NH_2)\end{matrix}\right.$, aus Phenanthrenchinonoxim, -imin oder

-phenylhydrazon durch Reduction gewonnen, geht leicht in **Phenanthrenhydrochinon**, 9,10-*Dioxyphenanthren* $C_{14}H_8(OH)_2$, F. 147—148°, über, das am besten durch Reduction von Phenanthrenchinon mit Zink und Eisessig oder mit H_2S in alkoholischer Lösung dargestellt wird und dieses leicht regenerirt; ähnlich sind **Nitrophenanthrenhydrochinone** erhalten worden (B. **35**, 3117).

3,4-**Dimethoxyphenanthren**, *Dimethylmorphol* $C_{14}H_8(OCH_3)_2$, F. 44°, aus der 9-Carbonsäure (s. u.), wird auch gewonnen durch Methyliren des entsprechenden Monomethylaethers, des **Methylmorphols** $C_{14}H_8(OH)(OCH_3)$, das ein Abbauproduct des Alkaloïds *Codeïn* (s. d.) ist (B. **33**, 1816). 3,4,5-**Trioxyphenanthren** $C_{14}H_7(OH)_3$, F. 148°, entsteht durch Verschmelzen des *Morphenols* (s. d.) mit Aetzkali (B. **39**, 1718).

Phenanthrencarbonsäuren: Ihre Nitrile sind aus den Salzen der Sulfosäuren durch Destillation mit Ferrocyankali erhalten worden, 9-Phenanthrencarbonsäure und deren Substitutionsproducte auch synthetisch nach Methode 4 (S. 657). 2-, 3- und 9-**Cyanphenanthren** $C_{14}H_9.CN$, F. 105°, 102° und 103°, 2-, 3- und 9-**Phenanthrencarbonsäure**, F. 254°, 269° und 250° (A. **321**, 322). 8,9-Phenanthrendicarbonsäure, Anhydrid, F. 284°, synthetisch nach Methode 4 (B. **39**, 3115).

1-, 2-, 3- und 4-**Methoxyphenanthren-9-carbonsäure** $C_{14}H_8(OCH_3)CO_2H$, F. 215°, 228°, 239° und 224°, und 3,4-Dimethoxyphenanthren-9-carbonsäure $C_{14}H_7(OCH_3)_2COOH$, F. 228°, aus den entsprechenden Methoxyamido-α-phenylzimmtsäuren gewonnen, spalten bei der Destillation CO_2 ab unter Bildung der Methoxyphenanthrene (B. **34**, 3998). 2,3- und 3,2-**Phenanthrolcarbonsäure** $C_{14}H_8(OH).CO_2H$, F. 227° u. Z. und F. 303° u. Z., sind durch Salicylsäuresynthese aus 2- und 3-Phenanthrolnatrium durch Erhitzen mit CO_2 unter Druck erhalten worden; sie sind gelb gefärbt und gleichen der 2,3-Oxynaphtoësäure (S. 649) (B. **35**, 4419). 3,4-**Dimethoxyphenanthren-8-carbonsäure**, F. 196°, wurde aus dem Apomorphin, einem Umwandlungsproduct des Morphins (s. d.), durch Methylirung und Abbau erhalten (B. **40**, 1998).

Hydrophenanthrene. Durch Reduction von Phenanthren mit Natrium und Amylalkohol, oder mittelst Wasserstoff in Gegenwart von fein verteiltem Nickel, colloidalem Platin oder Palladium, sowie durch Erhitzen mit HJ und Phosphor entstehen: 9,10-**Dihydrophenanthren** $C_{14}H_{12}$, F. 94°, Kp. 313°, **Tetra-, Hexa-, Octo-, Deka-, Dodeka-** und **Perhydrophenanthren** $C_{14}H_{14}$, $C_{14}H_{16}$, $C_{14}H_{18}$, $C_{14}H_{20}$, $C_{14}H_{22}$ und $C_{14}H_{24}$, Kp. 310°, 306°, 280—285°, 275°, 269° und 270—275° (B. **41**, 1000, 4225; C. 1905 I, 1396; 1911 I, 651).

Abkömmlinge des 9,10-Dihydrophenanthrens sind die durch Einwirkung von Alkyl- und Arylmagnesiumhaloïden auf Phenanthrenchinon entstehenden ditertiären Glycole: 9,10-**Dimethyl-**, **Diaethyl-** und **Diphenyl-9,10-dioxydihydrophenanthren** $(C_6H_4)_2{<}{\scriptsize\begin{matrix}C(OH)R\\ \dot{C}(OH)R\end{matrix}}$, F. 164°, 122° und 179°; durch HJ und Phosphor werden sie zu 9,10-Dialkylphenanthrenen (S. 658) reducirt, durch Chromsäure zu o,o′-Diacyldiphenylen $(C_6H_4)_2{<}{\scriptsize\begin{matrix}COR\\ COR\end{matrix}}$ oxydirt, aus denen durch Reduction die ursprünglichen Glycole bez. deren stereoisomere Formen regenerirt werden. Beim Erhitzen mit wasserentziehenden Mitteln gehen sie unter Pinakolinumlagerung in 10,10-Dialkylphenanthrone $(C_6H_4)_2{<}{\scriptsize\begin{matrix}CO\\ \dot{C}R_2\end{matrix}}$ (?) über: 10,10-**Dimethyl-**, **Diaethyl-** und **Diphenylphenanthron**, F. 75°, 65° und 198° (vgl. auch 10,10-Diphenylenphenanthron S. 667) (A. **362**, 242; B. **37**, 2887; C. 1905 I, 878).

Phenanthrenchinon $(C_6H_4)_2(CO)_2$, F. 198°, orangegelbe unzersetzt destillirende Nadeln, entsteht durch Einwirkung von Chromsäure auf

Phenanthren in Eisessiglösung, oder Erwärmen mit Chromsäuremischung (A. **196**, 38). Es löst sich leicht in heissem Alkohol, Aether und Benzol, wenig in Wasser; die dunkelgrüne Lösung in conc. Schwefelsäure wird durch Wasser wieder gefällt. Fügt man zu der Lösung von Phenanthrenchinon in Eisessig thiophenhaltiges Benzol und Schwefelsäure, so entsteht eine blaugrüne Färbung (s. Thiophen). In seinem Verhalten erinnert das Phenanthrenchinon sehr an das β-Naphtochinon (S. 644). Es ist geruchlos, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, verbindet sich mit ein und zwei Mol. Hydroxylamin, mit Blausäure und wird durch schweflige Säure reducirt.

Phenanthrenchinonmonoxim $C_{14}H_8O(NOH)$, goldgelbe Nadeln, F. 158°, erleidet beim Erhitzen mit Eisessig und Salzsäure auf 130° Umlagerung unter Bildung von Diphenimid (S. 538) (B. **21**, 2356):

$$\begin{matrix} C_6H_4\text{—}C{:}NOH \\ \dot{C}_6H_4\text{—}\dot{C}O \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_4\text{—}CO \\ \dot{C}_6H_4\text{—}CO \end{matrix}\!\!>\!NH.$$

Das **Dioxim** bildet das Anhydrid $C_{14}H_8\langle\begin{smallmatrix}N\\N\end{smallmatrix}\rangle O$, F. 181°, ein Furazanderivat.

Das Monophenylhydrazon des Phenanthrenchinons ist identisch mit dem 9,10-Benzolazophenanthrol $(C_6H_4)_2\langle\begin{smallmatrix}C.OH\\ \ddot{C}.N{:}NC_6H_5\end{smallmatrix}$ (S. 659). Auch die durch Umsetzung von as-Acetyl- und Benzoylphenylhydrazin mit Phenanthrenchinonen entstehenden Acylphenylhydrazone gehen spontan unter Wanderung des Acylrestes in die isomeren O-Acylverbindungen des 9,10-Benzolazophenanthrols über (A. **378**, 211) (vgl. das analoge Verhalten des β-Naphtochinons S. 645).

Als o-Diketon verbindet sich das Phenanthrenchinon mit o-Diaminen zu Phenazinderivaten, mit o-Amidophenol zu Phenoxazinen. Ueber Condensationen mit Acetessigester und Aceton siehe B. **24**, R. 630, 631. Durch Chromsäuremischung oder Kochen mit alkoholischem Kali wird Phenanthrenchinon zu Diphensäure oxydirt (s. o.), beim Glühen mit Natronkalk entstehen ***Diphenylenketon*** (S. 667), ***Fluoren*** (S. 665) und Diphenyl. Beim Kochen mit wässeriger Natronlauge wird ***Diphenylenglycolsäure*** (S. 668), ***Fluorenalkohol*** (S. 667) und ***Diphenylenketon,*** beim Glühen mit Zinkstaub ***Phenanthren*** gebildet.

Durch schweflige Säure oder Schwefelwasserstoff wird es zu Phenanthrenhydrochinon (S. 660), durch HJ-Säure zu Phenanthron (S. 659) reducirt; mit HJ-Säure und Phosphor in Eisessig entsteht Acetphenanthrenhydrochinon $C_{14}H_8(OH)(OCOCH_3)$, F. 78° (B. **26**, R. 585; C. 1897 II, 1072); Gemenge von Phenanthrenchinon und Aldehyden geben im Sonnenlicht Acidylphenanthrenhydrochinone (A. **249**, 137); mit Phenolen kann es zu Phenoxyphenanthrenhydrochinonen condensirt werden (C. 1900 II, 360).

Brom wirkt auf Phenanthrenchinon bei niedriger Temperatur unter Bildung eines Additionsproductes $C_{14}H_8O_2Br_2$ (B. **37**, 3556), bei 100° entstehen Substitutionsproducte: 2-**Brom-** und 2,7-**Dibromphenanthrenchinon,** F. 234° und 323°; 3- und 4-**Bromphenanthrenchinon,** F. 286° und 126°, sind aus 3,9- und 4,9-Dibromphenanthren, 2-**Chlorphenanthrenchinon,** F. 236°, aus 2,9,10-Trichlorphenanthren durch Oxydation mit CrO_3 gewonnen worden (B. **37**, 3551; **39**, 3893).

Durch Erhitzen mit Salpetersäure wird Phenanthrenchinon bei kurzer Einwirkung in 2- und 4-**Nitrophenanthrenchinon** $C_{14}H_7(NO_2)O_2$, F. 257° und

180°, bei energischer Behandlung in 2,7- und 4,5-**Dinitrophenanthrenchinon** $C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$, F. 300—303°, und F. 228°, übergeführt. 3-**Nitrophenanthrenchinon**, F. 275°, entsteht aus 9-Bromphenanthren (S. 659), sowie aus 9,10-Diacetamidophenanthren mit Salpetersäure (B. **41**, 3679). Durch Oxydation mit Chromsäuremischung erhält man aus den Nitrophenanthrenchinonen Nitrodiphensäuren (S. 538); durch Reduction sind **Amidophenanthrenchinone** und aus diesen Oxyphenanthrenchinone erhalten worden (B. **36**, 3726; A. **322**, 135); letztere entstehen auch aus den acidylirten Phenanthrolen (S. 659) durch Oxydation mit CrO_3: 3-**Oxyphenanthrenchinon** $C_{14}H_7(OH)O_2$, alizarinähnliche Nadeln, sublimirbar; 2-**Oxyphenanthrenchinon**, violettschwarze Nadeln, F. 280—283°; 4-**Oxyphenanthrenchinon**, rotes Pulver, F. 285° (B. **44**, 740). 3,4-**Dioxyphenanthrenchinon**, *Morpholchinon* $C_{14}H_6(OH)_2O_2$ (Diacetverb. F. 196°), ist aus 3-Oxyphenanthrenchinon über die Nitro- und Amidoverbindung erhalten worden (B. **41**, 3696).

3-**Phenanthrenchinonsulfosäure** $C_{14}H_7O_2(SO_3H)$ aus 3-Phenanthrensulfosäuren mit CrO_3 (A. **321**, 339).

Ein homologes Phenanthren ist das **Reten** oder 1-**Methyl-7-isopropylphenanthren** $CH_3[1]C_6H_3\langle_{CH:CH}\rangle C_6H_3[7]C_3H_7$, F. 98°, Kp. 394°, das sich im Teer zahlreicher Nadelhölzer, sowie in einigen Erdharzen findet, aus deren höchstsiedenden Fractionen es abgeschieden wird. Es entsteht durch Destillation der Abiëtinsäure, die vielleicht als Dekahydroretencarbonsäure aufzufassen ist (S. 527), mit Schwefel (B. **36**, 4200). Pikrat, F. 123°. Durch Oxydation in Eisessig mit Chromsäure bildet es **Retenchinon** oder 1-*Methyl-7-isopropylphenanthrenchinon* $C_{18}H_{16}O_2$, F. 197°, das sich dem Phenanthrenchinon durchaus analog verhält. Durch Einwirkung von Natronlauge bildet es **Retendiphensäure** $C_{16}H_{16}\langle^{CO_2H}_{CO_2H}$ und **Retenglycolsäure** $C_{16}H_{16}$:C(OH).COOH. Durch Oxydation mit MnO_4K entstehen **Retenketon** $CH_3[1]C_6H_3\langle_{CO}\rangle C_6H_3[7]C_3H_7$ (S. 668), *7-Oxyisopropyldiphenylenketon-1-carbonsäure* $CO_2H[1]C_6H_3\langle_{CO}\rangle C_6H_3[7]C(OH)(CH_3)_2$, und *Diphenylenketon-1,7-dicarbonsäure* $CO_2H[1]C_6H_3\langle_{CO}\rangle C_6H_3[7]CO_2H$ (S. 669), welch letztere weiterhin in ein Gemisch von 1,2,3- und 1,2,4-Benzoltricarbonsäure übergeht. Die 7-Oxyisopropyldiphenylenketon-1-carbonsäure kann durch Aufspaltung mit KOH, Reduction mit HJ und Abspaltung der Carboxyle zum p-*Isopropyldiphenyl* $C_6H_5.C_6H_4[4]C_3H_7$ abgebaut werden, wodurch die Stellung der Seitenketten im Reten bewiesen ist (C. 1910 I, 1530).

Durch Erhitzen von Reten mit HJ-Säure und Phosphor auf 250° entsteht **Retendodekahydrür**, *Dehydrofichtelit* $C_{18}H_{30}$, Oel, Kp. 336°, das sich auch bildet durch Einwirkung von Jod auf den **Fichtelit** $C_{18}H_{32}$, F. 46°, der sich neben Reten im Torf fossiler Fichten findet (B. **22**, 498, 635, 780, 3369).

Aehnliche Structur wie das Phenanthren besitzen **Chrysen** und **Picen**, welche man ebenso vom Phenylnaphtalin und Dinaphtyl ableiten kann, wie das Phenanthren vom Diphenyl:

C_6H_4—CH | ‖ C_6H_4—CH	C_6H_4—CH | ‖ $C_{10}H_6$—CH	$C_{10}H_6$—CH | ‖ $C_{10}H_6$—CH
Phenanthren	Chrysen	Picen

Die Constitution dieser Substanzen wird durch die Oxydationsproducte erschlossen. Mit Chromsäure oxydirt liefern sie zunächst, dem Phenanthrenchinon entsprechend, Chrysenchinon und Picenchinon, die sich weiter in

Chrysen- und Picenketon, Chrysen- und Picensäure, β-Phenylnaphtalin und β,β-Dinaphtyl überführen lassen:

C_6H_4—CO $C_{10}H_6$—CO	C_6H_4 >CO $C_{10}H_6$	C_6H_5 $C_{10}H_6$.COOH	C_6H_5 $C_{10}H_7$
Chrysenchinon	Chrysenketon	Chrysensäure	β-Phenylnaphtalin
$C_{10}H_6$—CO $C_{10}H_6$—CO	$C_{10}H_6$ >CO $C_{10}H_6$	$C_{10}H_7$ $C_{10}H_6$.CO_2H	$C_{10}H_7$ $C_{10}H_7$
Picenchinon	Picenketon	Picensäure	β,β-Dinaphtyl.

Chrysen $C_{18}H_{12}$, F. 250°, Kp. 448°, bildet in reinem Zustande silberweisse, violett fluorescirende Blättchen, in unreinem Zustande ist es gelb gefärbt, daher sein Name, von χρύσεος goldgelb. Es findet sich in den sehr hoch siedenden Anteilen des Steinkohlenteers. Synthetisch wird es aus Phenylnaphtylaethan $C_6H_5.CH_2$—$CH_2C_{10}H_7$, ähnlich wie Phenanthren aus Dibenzyl (S. 657), ferner aus Cumaron und Naphtalin (S. 657) gewonnen. Es bildet sich auch in guter Ausbeute durch Erhitzen von Inden (S. 614): $2C_9H_8$=$C_{18}H_{12}$ + 4H (B. **26**, 1544). Substituirte Chrysene s. B. **24**, 949. Durch Erhitzen von Chrysen mit HJ-Säure und Phosphor entstehen die Hydrüre $C_{18}H_{28}$, Kp. 360°, und $C_{18}H_{30}$, F. 115°, Kp. 353° (B. **22**, 135).

Durch Erwärmen von Chrysen in Eisessig mit Chromsäure entsteht **Chrysenchinon** $C_{18}H_{10}O_2$, rote Nadeln, F. 235°. Beim Destilliren mit Bleioxyd geht das Chrysenchinon in Chrysenketon $C_{17}H_{10}O$ über, das sich zu Chrysenfluoren C_6H_4—CH_2—$C_{10}H_6$ (S. 665) reduciren lässt. Beim Kochen mit Permanganat giebt Chrysenchinon, leichter noch das Chrysenketon: Diphtalylsäure $COOHC_6H_4CO.COC_6H_4COOH$ (S. 593). Durch Erhitzen mit Natronkalk oder Kali und PbO_2 bildet das Chrysenchinon Chrysensäure oder β-Phenyl-α-naphtoësäure (S. 649), die durch CO_2-Abspaltung β-Phenylnaphtalin liefert (B. **26**, 1745). Durch Umlagerung des Chrysenchinonoxims $C_{16}H_{10}\langle^{C:NOH}_{CO}$, F. 161°, entstehen bei 100° 2 isomere Amidosäuren $C_{16}H_{10}\langle^{COOH}_{CONH_2}$, F. 220° und 275°, welche beim Verseifen **Chrysodiphensäure** $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4CO_2H}{C_{10}H_6CO_2H}$, F. 199°, liefern und der Diphenaminsäure (S. 538) analog durch Natriumhypochlorit in α- bez. β-Naphtanthridon $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_{10}H_6.NH}{C_6H_4.CO}$, F. 332°, und $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_{10}H_6.CO}{C_6H_4.NH}$, F. 338°, übergehen (A. **311**, 257; **335**, 124; B. **35**, 2744).

Picen $C_{22}H_{14}$, F. 364°, wird durch Destillation von Braunkohlenpech und Petroleumrückständen erhalten. Synthetisch ist es aus Naphtalin und Aethylenbromid mit $AlCl_3$, sowie durch Ueberhitzen von αα-Naphtostilben $C_{10}H_7CH:CHC_{10}H_7$ (S. 652) dargestellt worden (B. **24**, R. 963; **32**, 3341; C. 1910 II, 471). Es ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich, am leichtesten in rohem Cymol. Durch HJ-Säure und Phosphor bei 250° wird es zu **Picenperhydrür** $C_{22}H_{36}$, F. 175°, reducirt. Durch Chromsäure wird das Picen zu **Picenchinon** oxydirt, das sich analog dem Chrysen einerseits in Picenketon, Picenfluorenalkohol und Picenfluoren $(C_{10}H_6)_2CH_2$, andrerseits in Picensäure oder Dinaphtylcarbonsäure und in β,β-Dinaphtyl überführen lässt (B. **26**, 1751).

Pyren $C_{16}H_{10}$, citronengelbe Tafeln, F. 149°, Kp.$_{60}$ 260°, Pikrat, F. 222°, wird durch Chromsäure in Eisessig zu **Pyrenchinon** $C_{16}H_8O_2$, durch

weitere Oxydation in **Pyrensäure** $C_{12}H_6(CO)(CO_2H)_2$ (M. **31**, 861) übergeführt, eine Ketondicarbonsäure, die leicht Anhydrid- und Imidbildung zeigt (B. **19**, 1997), durch Destillation **Pyrenketon** $C_{12}H_8(CO)$, F. 141°, bildet. Durch Oxydation von Pyrensäure mit MnO_4K entsteht 1,4,5,8-Naphtalintetracarbonsäure (S. 651), aus Pyrenketon Naphtalsäure (S. 650). Ueber die Constitution des Pyrens, als eines aus vier condensirten Benzolkernen bestehenden Ringsystems s. B. **20**, 365; A. **351**, 218).

Triphenylen $\begin{matrix} C_6H_4.C—CH=CH \\ C_6H_4.C—CH=CH \end{matrix}$, weisse Nadeln, F. 198°, entsteht beim Durchleiten von Benzoldämpfen durch glühende Röhren. Durch rauchende Salpetersäure wird es zu Mellithsäure (S. 354) oxydirt. Ein **Dodekahydrotriphenylen** $C_{18}H_{24}$, F. 233°, entsteht durch Condensation von Cyclohexanon (S. 439) mit methylalkoholischer Schwefelsäure, ähnlich wie Mesitylen aus Aceton (S. 42) (B. **40**, 153). Vgl. auch das analog aus Cyclopentanon entstehende **Triscyclotrimethylenbenzol** $C_{15}H_{18}$, F. 96° (B. **30**, 1094).

4. Fluorengruppe.

Mit Phenanthren, Chrysen und Picen sind Fluoren, Chrysenfluoren und Picenfluoren genetisch verknüpft (s. oben). Wie das Phenanthren, Chrysen und Picen als sym. o_2-Aethenderivate des Diphenyls, β-Phenylnaphtyls und ββ-Dinaphtyls, so können das *Fluoren, Chrysofluoren* und *Picenfluoren* als o_2-Methylenderivate dieser letztgenannten Kohlenwasserstoffe betrachtet und demgemäss auch als *Diphenylenmethan, Phenylennaphtylenmethan* und *Dinaphtylenmethan* bezeichnet werden. Sie können andrerseits, gleich dem Inden, als condensirte Cyclopentadiënderivate (S. 15) aufgefasst werden: *Dibenzo-, Benzonaphto-* und *Dinaphtocyclopentadiën*. Das Fluoren steht ferner zum Diphenylenoxyd, Diphenylensulfid und Diphenylenimid oder Carbazol (s. d.), den Dibenzoderivaten des Furfurans, Thiophens und Pyrrols, in Parallele:

$\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!>\!CH_2$	$\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!>\!O$	$\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!>\!S$	$\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!>\!NH$
Fluoren	Diphenylenoxyd	Diphenylensulfid	Diphenylenimid.

Allgemeine Bildungsweisen: 1. Beim Leiten der Dämpfe von Diphenylmethan durch glühende Röhren entsteht Fluoren oder Diphenvlenmethan, ebenso aus β-Naphtylphenylmethan Chrysofluoren:

$$CH\begin{matrix} \diagup CH=CH \diagdown \\ \diagdown CH—C \diagup \end{matrix}CH\ HC\begin{matrix} \diagup CH=CH \diagdown \\ \diagdown C—CH \diagup \end{matrix}CH \longrightarrow CH\begin{matrix} \diagup \overset{6}{C}H=\overset{5}{C}H \diagdown \\ \diagdown \underset{8}{C}H—C \diagup \end{matrix}C—C\begin{matrix} \diagup \overset{4}{C}H=\overset{3}{C}H \diagdown \\ \diagdown C—\underset{1}{C}H \diagup \end{matrix}\overset{2}{C}H$$
$$\text{(links: } —CH_2— \text{ verbrückend; rechts: } \underset{9}{CH_2} \text{ verbrückend, 7 am linken CH)}$$

2. o-Diphenylcarbonsäure, Phenylnaphtylcarbonsäure oder Chrysensäure und Dinaphtylcarbonsäure oder Picensäure liefern beim Erhitzen für sich oder ihrer Salze Fluoren-, Chrysen- und Picenketon, die sich leicht zu Fluoren, Chrysofluoren und Picenfluoren reduciren lassen; umgekehrt liefern die Ketone beim Schmelzen mit Kali wieder die Säuren:

$$\begin{matrix} C_6H_4.COOH \\ C_6H_5 \end{matrix} \begin{matrix} \longrightarrow \\ \longleftarrow \end{matrix} \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!>\!CO.$$

3. Die Diazoverbindung des o-Amidobenzophenons giebt unter Stickstoffentwicklung Fluorenketon; ebenso entsteht aus o-Amidophenyl-α-Naphtylketon das Chrysenketon (B. **29**, 826; **31**, 1694; vgl. Bildungsweise 4 der Phenanthrene auf S. 657).

$$C_6H_4{-}N_2OH\ C_6H_5 \ (\backslash CO /) \longrightarrow C_6H_4{-}C_6H_4 \ (\backslash CO /).$$

4. Phenanthren-, Chrysen- und Picenchinon (S. 660, 663) geben durch oxydirende Agentien die Ketone der entsprechenden Fluorene:

$$\begin{matrix} C_6H_4{-}CO \\ C_6H_4{-}CO \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CO.$$

Fluoren, *Diphenylenmethan* $C_{13}H_{10}$, F. 113°, Kp. 295°, farblose, violett fluorescirende Nadeln, Pikrat, F. 81°, findet sich im Steinkohlenteer (Fraction 270—300°); es bildet beim Erhitzen mit Natrium oder besser Natriumamid auf 120—150° ein Natriumsalz $(C_6H_4)_2$:CHNa, mittelst dessen es von den begleitenden Kohlenwasserstoffen abgetrennt werden kann (B. **41**, 2913). Fluoren entsteht pyrogen aus Diphenylmethan (s. o.), aus Diphenylenketon (S. 667) durch Reduction mit Zinkstaub oder HJ-Säure und Phosphor bei 160°. Mit Chromsäure oxydirt bildet es wieder Diphenylenketon. Im Fluoren sind die Wasserstoffatome der CH_2-Gruppe in ähnlicher Weise wie im Cyclopentadiën (S. 15) und Inden (S. 614), allerdings in geringerem Grade beweglich. Durch Erhitzen mit Aetzkali und Benzylchlorid bildet es **Dibenzylfluoren** $(C_6H_4)_2C(CH_2C_6H_5)_2$, F. 148°; mit Benzaldehyd, Zimmtaldehyd u. a. condensirt es sich mittelst Natriumaethylat zu dem im Gegensatz zu den Fulvenen (S. 15) farblosen oder nur schwach gefärbten **Benzylidenfluoren** $(C_6H_4)_2C$:CH C_6H_5, F. 76°, und **Cinnamylidenfluoren** $(C_6H_4)_2C$:CH.CH:CHC_6H_5, F. 154°, mit Oxalester zum **Fluorenoxalester** $(C_6H_4)_2CHCOCO_2C_2H_5$, F. 75°, mit Ameisensäureester zum Formylfluoren oder Diphenylenacetaldehyd $(C_6H_4)_2$CH.CHO, F. ca. 70° (B. **43**, 2719); mit Amylnitrit und Aethylnitrat liefert es unter dem Einfluss von alkoholfreiem Kaliumaethylat Fluorenonoxim $(C_6H_4)_2$C:NOH bez. 9-**Nitrofluoren** $(C_6H_4)_2CHNO_2$, das ähnlich wie das Phenylnitromethan (S. 239) in einer sauren, alkalilöslichen aci-Form, F. 135°, und einer neutralen alkaliunlöslichen Form, F. 182°, auftritt (A. **347**, 290; B. **33**, 852; **41**, 3334).

Durch Reduction von Fluoren mit HJ und Phosphor oder Wasserstoff und Ni entsteht **Perhydrofluoren** $C_{13}H_{22}$, Kp. 256—258°, D_{22} 0,9203 (B. **42**, 920, 2093). Bemerkenswert ist die Isolirung eines **Hexahydrofluorens** $C_{13}H_{16}$, aus Steinkohle durch Extraction mit Benzol oder Destillation im Vacuum (B. **44**, 2486).

Durch Bromiren von Fluoren in siedendem Chloroform entsteht 2,7-**Dibromfluoren** $C_{13}H_8Br_2$, F. 164°, und 2,6(?)7-**Tribromfluoren** $C_{13}H_7Br_3$, F. 200° (B. **38**, 3764). 9-Chlorfluoren $C_{13}H_9Cl$, F. 90°, aus Fluorenalkohol (S. 667) mit PCl_5 (B. **37**, 2896).

Durch Nitriren von Fluoren in Eisessig entsteht 2-**Nitrofluoren** NO_2-$C_{13}H_9$, F. 153°, welches nach bekannten Methoden in 2-**Amido-**, **Diazo-** und **Oxyfluoren** und 2-**Fluorylhydrazin** überführbar ist; durch Nitriren des Acetamidofluorens werden 2,7- und 2,1-**Aminonitrofluoren**, F. 232° und 206° (corr.), erhalten, welche 2,7- und 2,1-**Diamidofluoren**, F. 164° und 193° (corr.), liefern (B. **34**, 1758; **35**, 3284); 9-**Amidofluoren**, 2 Modif. F. 54° und 123°, durch Reduction von Fluorenonoxim (B. **41**, 1243).

Retenfluoren, 1-*Methyl-7-isopropyldiphenylenmethan* $\begin{matrix}(CH_3)C_6H_3 \\ (C_3H_7)C_6H_3\end{matrix}\!\!>\!CH_2$, F. 97°, entsteht aus seinem Keton durch Zinkstaubdestillation. **Chrysofluoren**,

Naphtofluoren $\begin{matrix}\beta C_{10}H_6[\alpha] \\ C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!CH_2$, F. 188°, aus Chrysoketon durch Reduction (A. **335**, 134), sowie aus β-Benzylnaphtalin (?) beim Hindurchleiten der Dämpfe durch glühende Röhren (B. **27**, 953). Ein **Isonaphtofluoren** $\begin{matrix}\beta C_{10}H_6[\beta] \\ C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!CH_2$, F. 208°, ist aus Isonaphtofluorenon (S. 668) gewonnen worden (A. **376**, 276). **Picenfluoren**, *Picylenmethan, Dinaphtofluoren* $(C_{10}H_6)_2CH_2$, F. 306° aus seinem Keton mit HJ-Säure bei 160—175° (A. **284**, 70). Es ist isomer mit dem aus α,α- und β,β-Dinaphtylcarbinol (S. 652) mit Zink und Eisessig erhaltenen α,α- und **β,β-Dinaphtofluoren**, F. 236° und 186° (B. **43**, 2832). Die Constitution dieser drei Isomeren ist noch zweifelhaft. **Methylhexahydrofluoren** $\begin{matrix}CH_3.C_6H_9 \\ C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!CH_2$, $Kp._{14}$ 128°, aus Benzylmethylcyclohexanol $(CH_3)C_6H_9(OH).CH_2C_6H_5$ mit P_2O_5 (B. **29**, 2962; A. **305**, 264).

Diphenylenphenylmethan, 9-**Phenylfluoren** $(C_6H_4)_2CHC_6H_5$, F. 146°, entsteht 1. aus Triphenylchlormethan $(C_6H_5)_3CCl$ oder Triphenylmethankalium (S. 533) beim Erhitzen, 2. aus Triphenylcarbinol durch Destillation mit krystallisirter Phosphorsäure (B. **38**, 284), 3. aus Fluorenalkohol, Benzol und Schwefelsäure (B. **22**, R. 660), 4. aus 9-Chlorfluoren, Benzol und $AlCl_3$, 5. aus Hydrofluoransäure (S. 570) durch Destillation über Natronkalk, sowie 6. durch Reduction von **Diphenylenphenylcarbinol**, 9-*Phenylfluorenol* $\begin{matrix}C_6H_4 \\ C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!C\!\!<\!\begin{matrix}OH \\ C_6H_5\end{matrix}$, F. 107°. Letzteres, ein Analogon des Triphenylcarbinols (S. 555), wird aus Diphenylenketon mit Phenylmagnesiumbromid, oder durch Oxydation von 9-Phenylfluoren mit Chromsäure erhalten; es giebt wie jenes intensiv gefärbte Doppelsalze und ein stark gefärbtes Perchlorat, mit Anilinchlorhydrat condensirt es sich zu **Diphenylen-p-amido-diphenylmethan** $(C_6H_4)_2C(C_6H_5)C_6H_4NH_2$, F. 179°, mit Phenol und Schwefelsäure zu **Diphenylen-p-oxydiphenylmethan**, F. 191° (B. **37**, 73). Durch Einwirkung von PCl_5, Acetylchlorid oder gasförmiger Salzsäure, geht es in 9,9-**Phenylchlorfluoren** $(C_6H_4)_2CClC_6H_5$, F. 79°, über, das ähnlich wie das Triphenylchlormethan durch die Beweglichkeit seines Chloratoms ausgezeichnet ist. Durch Erhitzen mit Kupferpulver in Benzollösung geht es in das dem Hexaphenylaethan (S. 598) analog gebaute, aber wesentlich beständigere **Dibiphenylendiphenylaethan** $(C_6H_4)_2(C_6H_5)C.C(C_6H_5)(C_6H_4)_2$, F. 254°, über. Dasselbe bildet farblose Krystalle, die sich in der Kälte farblos lösen und sich erst beim Erwärmen unter teilweisem Zerfall in 2 Mol. Biphenylenphenylmethyl $(C_6H_4)_2C(C_6H_5)$ dunkelbraun färben. An der Luft geht es allmählich unter Sauerstoffaufnahme in das zugehörige Peroxyd, F. 193°, über. Noch beständiger ist das auf analoge Weise aus dem 9,9-**Biphenylchlorfluoren** $(C_6H_4)_2CClC_6H_4.C_6H_5$, F. 139°, gewonnene **Dibiphenylendibiphenylaethan** $(C_6H_4)_2(C_6H_5.C_6H_4)C.C(C_6H_4.C_6H_5)(C_6H_4)_2$, F. 176°, das erst in siedendem Anisol eine geringfügige Dissociation erleidet und sowohl in Lösung, wie in festem Zustande gegen Sauerstoff unempfindlich ist (A. **372**, 21; B. **43**, 1753). **Phenylchrysofluoren** $\begin{matrix}C_{10}H_6 \\ C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!CHC_6H_5$, F. 195°, aus Diphenyl-α-naphtylcarbinol mit conc. SO_4H_2 oder $ZnCl_2$ (B. **38**, 2215); 9,9-**Diphenylfluoren** $(C_6H_4)_2C(C_6H_5)_2$, F. 222°, analog aus Diphenylmonobiphenylcarbinol (B. **38**, 4105).

Diphenylendiphenylaethan $(C_6H_4)_2CH.CH(C_6H_5)_2$, F. 217° und **Diphenylendiphenylaethylen** $(C_6H_4)_2C{:}C(C_6H_5)_2$, F. 229°, entstehen durch Abbau des **Diphenylendiphenylbernsteinsäure-anhydrids** $\begin{matrix}(C_6H_4)_2.C.CO \\ (C_6H_5)_2.C.CO\end{matrix}\!\!>\!O$, F. 256°, einem der Reactionsproducte, die man bei der Einwirkung von kalter conc.

SO_4H_2 auf Benzilsäure (S. 581) erhält. Das Diphenylendiphenylaethylen wird auch durch Erhitzen von Benzophenonchlorid mit Fluoren erhalten; es bildet farblose Krystalle, deren Lösungen stark gelb gefärbt sind. Durch gelinde Oxydation des Diphenylendiphenylaethylens mit Chromsäure entsteht durch Pinakolinumlagerung aus dem primär gebildeten Pinakon das 9,9-**Benzoylphenylfluoren** $(C_6H_4)_2C(C_6H_5)COC_6H_5$, F. 172°, das man auch aus Triphenylmethankalium, oder 9-Phenylfluorenkalium mit Benzoylchlorid erhält, und das durch alkoh. Kali in 9-Phenylfluoren und Benzoësäure gespalten wird. Durch Reduction mit HJ und Phosphor wird das Benzoylphenylfluoren unter Umkehrung der Pinakolinumlagerung und Ringerweiterung in 9,10-Diphenylphenanthren (S. 658) umgewandelt (B. **37**, 2887).

Dibiphenylenaethan $(C_6H_4)_2CH.CH(C_6H_4)_2$, farblose Nadeln, F. 246°, entsteht neben **Dibiphenylenaethylen**, *Bifluoren* $(C_6H_4)_2C:C(C_6H_4)_2$, F. 188°, durch Erhitzen von Fluoren mit Bleioxyd. Der letztere Kohlenwasserstoff wird auch beim Erhitzen von Fluoren mit Brom, Chlor oder Schwefel, sowie durch Einwirkung von methylalkoh. Kali auf 9-Bromfluoren (A. **376**, 271), oder von Kupferpulver auf Fluorenondichlorid (B. **43**, 1796) erhalten; er bildet schön rote Nadeln, giebt ein farbloses Bromadditionsproduct, das in Xylollösung mit Natrium erhitzt den roten Kohlenwasserstoff zurückbildet (B. **25**, 3140; A. **290**, 238; **291**, 1). Bezüglich der Färbung hochcondensirter Kohlenwasserstoffe ist folgende Zusammenstellung von Interesse:

$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!>C:C<\!\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}$	$\begin{matrix}C_6H_4\\\dot{C}_6H_4\end{matrix}\!>C:C<\!\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}$	$\begin{matrix}C_6H_4\\\dot{C}_6H_4\end{matrix}\!>C:C<\!\begin{matrix}C_6H_4\\\dot{C}_6H_4\end{matrix}$
Tetraphenylaethylen (S. 597), farblos	Diphenylendiphenylaethylen, farblos, in Lösung gelb	Dibiphenylenaethylen rote Nadeln

vgl. auch die gelbe Färbung des Acenaphtylens (S. 653) und die rote des Diphenylfulvens (S. 15). Bei der Oxydation mit Chromsäure bildet das Dibiphenylenaethylen durch eine der Pinakolinumlagerung analoge Atomverschiebung neben Fluorenon unter Ringerweiterung 10,10-**Diphenylenphenanthron** $\begin{matrix}(C_6H_4)_2:C-C_6H_4\\OC-C_6H_4\end{matrix}$ (?), F. 258°, das durch alkohol. Kali zu der Säure $(C_6H_4)_2$: $CH-C_6H_4.C_6H_4.COOH$ gespalten wird. Dasselbe Pinakolin entsteht auch bei der Reduction von Fluorenon mit Zinkstaub und Acetylchlorid; es ist ferner wahrscheinlich identisch mit dem aus Dibiphenylenaethylendibromid durch Erhitzen mit Wasser gewonnenen sog. Dibiphenylenaethylenoxyd. Durch Reduction mit HJ wird es unter abermaliger Umlagerung in 9,10-**Diphenylenphenanthren** $\begin{matrix}C_6H_4.CH.C_6H_4\\\dot{C}_6H_4.\ddot{C}H.\dot{C}_6H_4\end{matrix}$ (?), F. 215°, übergeführt (B. **29**, 2152; **37**, 2894; A. **291**, 1)

Fluorenalkohol, *Fluorenol* $(C_6H_4)_2CHOH$, F. 153°, entsteht aus dem Keton durch Natriumamalgam und aus dem Natriumsalz der Diphenylenglycolsäure beim Erhitzen auf 120°. Ebenso wie der Fluorenalkohol werden der **Reten-**, **Chrysen-** und **Picenfluorenalkohol**, F. 134°, 167°, 230°, gewonnen. **Fluorenaether** $[(C_6H_4)_2CH]_2O$, F. 228°, aus 9-Chlorfluoren und Ag_2O (B. **43**, 2490). **Methyl-**, **Aethyl-** und **Benzylfluorenol** $(C_6H_4)_2C(OH)R$, F. 174°, 101° und 139°, entstehen aus Fluorenon mit den entsprechenden Alkylmagnesiumhaloïden (B. **38**, 4105).

Diphenylenketon, Fluorenon $(C_6H_4)_2CO$, F. 84°, Kp. 341° (B. **27**, R. 641), entsteht aus Diphensäure, Isodiphensäure und aus o-Diphenylcarbonsäure (S. 537, 538) durch Erhitzen mit Kalk, aus Fluoren mit Natriumbichromat und Eisessig, aus Phenanthrenchinon durch Erhitzen mit Natronkalk

(A. **196**, 45; **279**, 257), ferner aus der Diazoverbindung des o-Amidobenzophenons (S. 665) durch Kochen mit Wasser; auf dieselbe Weise sind auch einige substituirte Fluorenone dargestellt worden (B. **28**, 111; **31**, 1694). Mit MnO_4K oxydirt bildet es Phtalsäure, beim Schmelzen mit Kali o-Phenylbenzoësäure. Oxim $(C_6H_4)_2C{:}NOH$, F. 193° (vgl. S. 665); Phenylhydrazon, F. 151° (B. **29**, 230, R. 26). Fluorenondichlorid $(C_6H_4)_2CCl_2$, F. 99°, aus Fluorenon mit PCl_5 (B. **43**, 1796).

Retenketon $(CH_3)C_6H_2.CO.C_6H_3(C_3H_7)$, F. 90°. **Chrysoketon**, *Naphtofluorenon* $C_6H_4.CO.C_{10}H_6$, F. 130°; über die Bildung des letzteren aus o-Amidophenyl-α-naphtylketon s. S. 665. Ein **Isonaphtofluorenon**, F. 152°, ist durch Condensation von o-Phtalaldehyd mit α-Hydrindon mittelst Kaliummethylat gewonnen worden (A. **376**, 269). **Picenketon** $(C_{10}H_6)_2CO$, F. 185°; α,α- und **β,β-Dinaphtofluorenon**, F. 225° und 161°, aus den entsprechenden Dinaphtofluorenen (S. 666) (B. **43**, 2833).

Fluorenon liefert mit conc. NO_3H in der Kälte ein lockeres Additionsproduct $(C_6H_4)_2CO,NO_3H$, das leicht wieder in seine Componenten zerfällt. Beim energischen Nitriren entstehen 2,7-**Dinitro**- und 2,6,7-**Trinitrofluorenon**, F. 290° und 181° (B. **38**, 3758).

1-**Oxydiphenylenketon**, *Oxyfluorenon* $C_6H_3(OH).CO.C_6H_4$, F. 115°, entsteht aus sym. o-Diamidobenzophenon (S. 548) durch Kochen der Diazosalze mit Wasser neben Xanthon (B. **31**, 3034), sowie aus 1-**Amidodiphenylenketon**, F. 110°, das aus Diphenylenketon-1-carbonsäureamid (s. u.) mit BrOK gewonnen wurde (C. 1902 II, 1472); das 1-Oxyfluorenon bildet gelbrote oder dunkelrote Alkalisalze, welche schwachen Farbstoffcharacter zeigen. Durch Schmelzen mit Aetzkali wird es in o-Phenylsalicylsäure $C_6H_5C_6H_3(OH)COOH$ (S. 537) gespalten, die durch conc. Schwefelsäure wieder zu dem Oxydiphenylenketon condensirt wird (B. **28**, 112). Das isomere 4-**Oxydiphenylenketon**, F. 249°, entsteht auch aus dem 4-**Amidodiphenylenketon** 4-*Amidofluorenon*, F. 138°, welches aus dem Diphenylenketon-4-carbonsäureamid (s. u.) mit Brom und Kalilauge erhalten wird. Durch Schmelzen mit Kali wird das 4-Amidofluorenon in Phenanthridon (s. d.) umgelagert (B. **28**, R. 455); Phenanthridon entsteht auch durch Beckmann'sche Umlagerung aus dem Oxim des Fluorenons beim Erhitzen mit Chlorzink (B. **29**, 230):

$$\underset{\text{4-Amidofluorenon}}{C_6H_3(NH_2)\text{—}CO\text{—}C_6H_4} \longrightarrow \underset{\text{Phenanthridon}}{C_6H_4\text{—}NH\text{—}CO\text{—}C_6H_4} \longleftarrow \underset{\text{Fluorenonoxim.}}{C_6H_4\text{—}C(NOH)\text{—}C_6H_4}$$

2-**Amidofluorenon**, F. 163°, aus 2-**Nitrofluorenon**, F. 222—223°, dem Oxydationsproduct von 2-Nitrofluoren (S. 665), durch Reduction mit Schwefelammon, giebt mittelst der Diazosalze 2-**Oxyfluorenon**, F. 210—211° (B. **34**, 1764). 3-**Oxyfluorenon**, F. 229°, entsteht aus der synthetisch gewonnenen 3-Oxyfluorenon-4-carbonsäure (S. 669) durch CO_2-Abspaltung.

Carbonsäuren: **Diphenylenessigsäure**, ms-*Fluorencarbonsäure* $(C_6H_4)_2CHCO_2H$, F. 221°, wird durch Reduction mit HJ-Säure und Phosphor aus Diphenylenglycolsäure und aus Trichloressigester mit Benzol und $AlCl_3$ erhalten (C. 1902 II, 991). Ihr Nitril, F. 152°, entsteht aus dem Diphenylenacetaldoxim (vgl. S. 665) mit Acetylchlorid.

Diphenylenglycolsäure, ms-*Oxyfluorencarbonsäure* $(C_6H_4)_2C(OH)CO_2H$, F. 162°, entsteht beim Kochen von Phenanthrenchinon mit Natronlauge. Es findet eine ähnliche Umlagerung statt wie beim Uebergange von Benzil in Benzilsäure (S. 581) oder von β-Naphtochinonen in Oxyindencarbonsäuren (S. 617):

$$\begin{matrix} C_6H_5CO \\ | \\ C_6H_5CO \end{matrix} \xrightarrow{H_2O} \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>C(OH)COOH \qquad \begin{matrix} C_6H_4{-}CO \\ | \quad | \\ C_6H_4{-}CO \end{matrix} \xrightarrow{H_2O} \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>C(OH)COOH$$

Durch CrO_3 wird die Säure zu Diphenylenketon oxydirt. Analoge der Diphenylenglycolsäure sind aus Reten- und Chrysenchinon (S. 662, 663) und anderen substituirten Phenanthrenchinonen gewonnen worden (B. **38**, 3737). Mit Phenolen und Phenolaethern condensirt sich die Diphenylenglycolsäure ähnlich wie die Benzilsäure (S. 581) unter dem Einfluss von Zinntetrachlorid zu substituirten Diphenylenphenylessigsäuren (B. **43**, 2496). Mit PCl_5 liefert sie Diphenylenchloressigsäurechlorid, F. 112°, das durch Behandlung mit Zinkspähnen in aetherischer Lösung in **Diphenylenketen** $(C_6H_4)_2C{:}CO$, goldgelbe Spiesse, F. 90°, ein Analogon des Diphenylketens (S. 580) übergeht (B. **39**, 3062).

Fluorenoxalsäure $(C_6H_4)_2CH.COCOOH + H_2O$, F. 150—151°, zerfällt beim Erhitzen in CO, CO_2 und Fluoren; ihre Ester, welche aus Fluoren, Oxalester und Natrium entstehen (vgl. S. 665), geben mit Na-alkoholat und JCH_3 oder JC_2H_5 Methyl- und Aethyl-fluorenoxalester und durch Spaltung der letzteren 9-**Methylfluoren** $(C_6H_4)_2CHCH_3$, F. 46—47°, und 9-**Aethylfluoren** $(C_6H_4)_2CHC_2H_5$, F. 108°, Kp.$_{13}$ 166° (B. **35**, 759).

Diphenylenketoncarbonsäuren: α- oder 1-Säure [Strukturformel: CO-verbrückte Diphenylenringe mit COOH], F. 191°, entsteht aus Fluoranthen (s. u.) durch Oxydation mit Chromsäure (C. 1902 II, 1472); sie bildet durch Reduction mit Natriumamalgam α-Fluorencarbonsäure $C_6H_4CH_2.C_6H_3.CO_2H$, F. 245°, die durch Destillation mit Kalk in Fluoren übergeht; durch Schmelzen mit Kali bildet die Ketonsäure Isodiphensäure (S. 538), beim Erhitzen mit Kalk Diphenylenketon. γ-, Ortho- oder 4-Säure [Strukturformel: CO-verbrückte Diphenylenringe mit HOCO], F. 227°, entsteht durch Erhitzen der Diphensäure (S. 537), in die sie durch Kalischmelze wieder verwandelt wird (B. **20**, 846; **22**, R. 727); ferner aus Diphensäureanhydrid mit $AlCl_3$ in Benzol neben o-Benzoylfluorenon, F. 95° (C. 1902 I, 875).

Diphenylenketon-1,7-dicarbonsäure [Strukturformel: HOCO, CO, COOH] entsteht aus Retenchinon (S. 662) mit MnO_4K, gelbes Pulver, das sich bei 270° in CO_2 und **Diphenylenketon-2-carbonsäure**, F. 275°, zersetzt, mit Kalk destillirt Diphenyl, durch Erhitzen des Silbersalzes Diphenylenketon bildet und durch weitere Oxydation mit MnO_4K in ein Gemisch von 1,2,3- und 1,2,4-Benzoltricarbonsäure übergeht (A. **229**, 158; C. 1904 II, 449; 1910 I, 1530).

3-**Oxydiphenylenketon-2-carbonsäure** [Strukturformel: CO, COOH, OH], F. 278°, entsteht kernsynthetisch durch Einwirkung von conc. Kalilauge auf Indandionmethenylacetessigester (S. 620) (C. 1906 I, 849). **Chrysoketoncarbonsäure** $\begin{matrix} C_{10}H_5{-}CO_2H \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>CO$, F. 283°, bildet sich neben geringen Mengen einer isomeren Säure durch Einwirkung von conc. SO_4H_2 auf Chrysodiphensäure (S. 663) (A. **335**, 119). Eine dritte isomere **Allochrysoketoncarbonsäure**, F. 288°, ist aus der 1-Phenylnaphtalin-2,3-dicarbonsäure (S. 651) durch Erwärmen mit conc. SO_4H_2 gewonnen worden (C. 1908 II, 1360).

In den hochkochenden Fractionen des Steinkohlentheers findet sich ausser den bisher behandelten condensirten Kohlenwasserstoffen noch das Fluoranthen oder Idryl, das auch im *Stubbfett* von Idria (S. 657) vorkommt.

Fluoranthen oder **Idryl** $C_{15}H_{10}$, F. 110°, Kp.$_{60}$ 250°, Pikrat, F. 182°, wird durch Chromsäuremischung zu **Fluoranthenchinon** $C_{15}H_8O_2$, F. 188°, oxydirt, das durch weitere Oxydation unter Abspaltung von CO_2 1-Diphenylenketoncarbonsäure (s. oben) liefert; das Fluoranthen und Fluoranthenchinon entsprechen daher wahrscheinlich folgenden Formeln (A. **200**, 1):

$$\begin{matrix} C_6H_4\diagdown C\diagdown \\ C_6H_3{-}CH{:}CH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_4\diagdown CH\diagdown \\ C_6H_3{-}CO{-}CO \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_4\diagdown CO \\ C_6H_3{-}COOH \end{matrix}$$

Fluoranthen — Fluoranthenchinon — 1-Diphenylenketoncarbonsäure.

Vgl. auch **Phtalacen** $C_{21}H_{16}$ (B. **17**, 1389; C. 1908 I, 644; 1909 I, 535).

5. Anthracengruppe.

Das Anthracen (ἄνθραξ, Kohle), welches neben dem isomeren Phenanthren in den hochsiedenden Anteilen des Steinkohlenteers enthalten ist, bildet den Stammkörper einer grösseren Gruppe von Substanzen, zu denen vor allem die wichtigen Farbstoffe der Krappwurzel: *Alizarin*, *Purpurin* u. s. w., sowie eine Reihe anderer Pflanzenstoffe gehören.

Synthetische Bildungsweisen von Anthracenderivaten:

1. Aus Benzol, Acetylentetrabromid und $AlCl_3$ entsteht Anthracen (B. **16**, 623). 2. Ebenso entsteht Anthracen aus Chloroform, Benzol und $AlCl_3$ (A. **228**, 255), sowie aus Methylenbromid, Benzol und $AlCl_3$ unter H-Abspaltung aus primär gebildetem Dihydroanthracen. 3. Ferner entsteht Dihydroanthracen und weiterhin Anthracen aus 2 Mol. Benzylchlorid mit $AlCl_3$, wobei als Nebenproduct Toluol auftritt, oder mit Wasser bei 200° (Limpricht 1866), wobei als Nebenproduct Dibenzyl (S. 583) gebildet wird.

Auch aus Diphenylmethan mit $AlCl_3$ entsteht Anthracen, indem wahrscheinlich zunächst eine Zerlegung des ersteren in Benzylchlorid und Benzol stattfindet; as.-Diphenylaethan (S. 578) liefert analog ms-Dimethylanthracen (B. **27**, 3238).

4. Schliesslich bildet sich Dihydroanthracen aus 2 Mol. o-Brombenzylbromid mit Natrium (B. **12**, 1965) (vgl. S. 657):

$$1.\quad C_6H_6 + \begin{matrix} BrCHBr \\ BrCHBr \end{matrix} + C_6H_6 \xrightarrow{-4HBr} C_6H_4\langle\begin{matrix} CH \\ CH \end{matrix}\rangle C_6H_4$$

$$2.\quad C_6H_6 + \begin{matrix} BrCH_2Br \\ BrCH_2Br \end{matrix} + C_6H_6 \xrightarrow[-2H]{-4HBr} C_6H_4\langle\begin{matrix} CH \\ CH \end{matrix}\rangle C_6H_4$$

$$3.\quad C_6H_5\diagdown CH_2Cl + ClCH_2\diagdown C_6H_5 \xrightarrow[-2H]{-2HCl} C_6H_4\langle\begin{matrix} CH \\ CH \end{matrix}\rangle C_6H_4$$

$$4.\quad C_6H_4\langle\begin{matrix} CH_2Br \\ Br \end{matrix} + \begin{matrix} Br \\ BrCH_2 \end{matrix}\rangle C_6H_4 + 4Na \xrightarrow[-2H]{-4NaBr} C_6H_4\langle\begin{matrix} CH \\ CH \end{matrix}\rangle C_6H_4$$

5a. Anthrachinone entstehen aus Phtalsäurechlorid und Benzolen mit Zinkstaub. 5b. Aehnlich entstehen beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit 1 Mol. eines ein- oder mehrwertigen Phenols und Schwefelsäure auf 150° Oxyanthrachinone, während sich bei Ueberschuss der Phenole: Phtaleïne bilden (vgl. S. 571). 6. Aus o-Benzoylbenzoësäure entsteht beim Erhitzen mit P_2O_5 oder conc. SO_4H_2 Anthrachinon; die substituirten Benzoyl-

benzoësäuren geben die substituirten Anthrachinone, ähnlich bildet sich aus Benzylbenzoësäure Anthron (S. 674). 7. Aus Metaoxy- und Dimetadioxybenzoësäuren entstehen beim Erhitzen mit Schwefelsäure Di- und Tetraoxyanthrachinone (S. 319):

5a. $C_6H_4\langle^{COCl}_{COCl} + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_4\langle^{CO}_{CO}\rangle C_6H_4$

5b. $C_6H_4\langle^{CO}_{CO}\rangle O + C_6H_4(OH)_2 \longrightarrow C_6H_4\langle^{CO}_{CO}\rangle C_6H_2(OH)_2$

6. $C_6H_4\langle^{COC_6H_5}_{COOH} \longrightarrow C_6H_4\langle^{CO}_{CO}\rangle C_6H_4$

7. $HO.C_6H_4/^{COOH} + {}_{HOOC}/^{C_6H_4OH} \longrightarrow HO.C_6H_3\langle^{CO}_{CO}\rangle C_6H_3OH.$

Diese Bildungsweisen, sowie eine Reihe anderer, wie die des Anthrachinons aus o-Tolylphenylketon mit Bleioxyd, des Anthracens und Methylanthracens aus o-Tolylphenylketon und o-Ditolylketon mit Zinkstaub (B. **23**, R. 198), bestätigen die angenommene Symmetrie der Anthracenderivate, für welche zudem nachfolgende Tatsache beweisend ist:

Bromirte o-Benzoyl-benzoësäure aus o-Phtalsäure (S. 550) liefert Bromanthrachinon; das aus diesem gewonnene Oxyanthrachinon aber lässt sich zu o-Phtalsäure oxydiren; es tritt also sowohl beim Aufbau als beim Abbau des Molecüls o-Phtalsäure auf, welche das erste Mal mit der einen, das zweite Mal mit der anderen Hälfte des Molecüls in Beziehung steht (vgl. Constitutionsbeweis des Naphtalins (S. 622) (B. **12**, 2124):

$$Br.C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]CO.C_6H_5\\ [2]COOH\end{matrix}\right. \longrightarrow HO.C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]CO[1]\\ [2]CO[2]\end{matrix}\right\}C_6H_4 \longrightarrow \begin{matrix}HOOC[1]\\ HOOC[2]\end{matrix}\Big\}C_6H_4.$$

Das Anthrachinon und das mit diesem genetisch verknüpfte Anthracen haben demnach symmetrische Constitution, entsprechend den Symbolen:

9 CH, CH 10, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8
Anthracen

CO, CO
Anthrachinon.

Das Anthracen ist ein aus drei Benzolkernen condensirter Kern, von denen der mittelste eine Parabindung aufweist. Die Stellungen 1, 4, 5, 8 (α-) und 2, 3, 6, 7 (β-) sind gleichwertig. Durch Ersetzung der zwei mittleren H-Atome entstehen 9- und 10-, γ- oder Meso-derivate; im Gegensatz dazu bezeichnet man auch die Substituenten der beiden äusseren Benzolkerne durch die Vorsilbe Benz-. Bei den meisten Umwandlungen des Anthracens werden zunächst die mittleren C-Atome angegriffen.

Anthracen $C_{14}H_{10}$, F. 213°, Kp. 351°, isomer mit Phenanthren (S. 658), entsteht nach den S. 670 und S. 671 angeführten Methoden (vgl. auch B. **28**, R. 148). Es findet sich in grösserer Menge im Steinkohlenteer.

Man kann das käufliche Rohanthracen, das von 340° bis über 360° kocht, durch Behandlung mit flüssiger, schwefliger Säure reinigen, welche grösstenteils die Beimengungen aufnimmt (B. **26**, R. 634). Ueber weitere Reinigungsverfahren s. B. **18**, 3034; **21**, R. 75; A. **191**, 288; C. 1901 II, 517. Chemisch reines Anthracen stellt man durch Erhitzen von Anthrachinon mit Zinkstaub dar.

Das Anthracen krystallisirt in farblosen monoclinen Tafeln mit schön blauer Fluorescenz. Es ist in Alkohol und Aether schwer, leicht in heissem Benzol löslich. Mit Pikrinsäure bildet es die Verbindung $C_{14}H_{10}.C_6H_2(NO_2)_3OH$, rote Nadeln, F. 138°.

Setzt man eine gesättigte Lösung von Anthracen in Benzol oder besser Xylol (B. **26**, R. 547) dem Sonnenlicht aus, so scheidet sich eine dimoleculare Modification aus, das sog. **Paranthracen** $(C_{14}H_{10})_2$, das bei 270—280° unter Rückbildung von gew. Anthracen schmilzt, in Benzol schwer löslich ist und von Brom und Salpetersäure nicht angegriffen wird (C. 1905 II, 1635).

Alkylirte Anthracene. a) $C_6H_4\langle{}^{CH}_{\dot{C}H}\rangle C_6H_3R$, b) $C_6H_4\langle{}^{CR}_{\dot{C}H}\rangle C_6H_4$

Benz-Alkylderivate ms- od. γ-Alkylderivate.

a) Die Benz-Monalkylanthracene können in zwei Isomeren (α- und β-) existiren.

α-Methylanthracen $C_6H_4(CH)_2C_6H_3[1]CH_3$, F. 86°, wird durch Zinkstaubdestillation aus 1,4-Chlormethylanthrachinon gewonnen (J. pr. Ch. [2] **83**, 201).

β-Methylanthracen $C_6H_4(CH)_2C_6H_3[2]CH_3$, F. 207°, ist dem Anthracen sehr ähnlich und findet sich im Rohanthracen des Steinkohlenteers. Pyrogen bildet es sich aus Ditolylmethan und -aethan (J. pr. Ch. [2] **79**, 555); ferner durch Kochen von Benzoylxylol $C_6H_5CO.C_6H_3(CH_3)_2$, durch Reduction mit Zinkstaub aus β-Methylanthrachinon (A. **311**, 181) und aus den Pflanzenstoffen *Chrysophansäure* und *Emodin*, welche hydroxylirte Methylanthrachinone (S. 684) sind. Durch Oxydation mit Salpetersäure bildet das Methylanthracen: Methylanthrachinon, mit Chromsäuregemisch unter gleichzeitiger Oxydation der Methylgruppe: Anthrachinoncarbonsäure (S. 685). Im Sonnenlicht polymerisirt es sich ähnlich dem Anthracen zu Dimethyldianthracen, F. 229° (C. 1899 II, 623).

1,6- und 2,6-**Dimethylanthracen** $C_{14}H_8(CH_3)_2$, F. 240° und 244°, entstehen nebeneinander aus Toluol und Methylenchlorid oder Acetylentetrabromid mit $AlCl_3$ nach Bildungsweise 2. Das letztere ist auch durch Kochen von m-Xylyltolylketon gewonnen worden (C. 1910 II, 1386; 1911 I, 1294). Auch aus den hochkochenden Anilinölen ist ein Dimethylanthracen gewonnen worden.

b) Meso- oder γ-Alkylanthracene werden aus den alkylirten Hydranthranolen $C_6H_4\langle{}^{CR(OH)}_{CH_2}\rangle C_6H_4$ (S. 677) durch H_2O-Abspaltung beim Kochen mit Alkohol, Salzsäure oder Pikrinsäure erhalten (A. **212**, 100). Sie liefern durch Oxydation Alkyloxanthrone (S. 676): γ- oder 9-**Aethyl-**, **Isobutyl-**, **Amylanthracen** schmelzen bei 60°, 57°, 59°.

γ- oder 9-**Phenylanthracen** $C_{14}H_9C_6H_5$, F. 152°, entsteht durch Reduction von Phenylanthron (S. 675). γ- oder 9,10-**Diphenylanthracen** $C_6H_4(C.C_6H_5)_2C_6H_4$, F. 240°, aus Diphenyldioxyanthracenhydrür (S. 677) mit Zinkstaub und Eisessig (C. 1904 II, 117; 1906 I, 44).

γ- oder 9,10-**Dimethylanthracen** $C_6H_4(C.CH_3)_2C_6H_4$, F. 179°, entsteht aus seinem Dihydrür, dem Condensationsproduct von Aethylidenchlorid und Benzol durch $AlCl_3$ (S. 676) (vgl. B. **21**, 1176). 9,10-**Dibenzylanthracen** $C_6H_4(C.CH_2C_6H_5)_2C_6H_4$, F. 240°, entsteht durch längeres Kochen von Anthracen mit Benzylchlorid und wenig Zinkstaub in CS_2-Lösung (C. 1902 II, 745; 1904 II, 1136).

Substituirte Anthracene: Durch Einwirkung von Chlor und Brom auf Anthracen in CS_2-Lösung werden zuerst die mittleren CH-Gruppen substi-

tuirt unter Bildung von γ-**Mono-** und **-Dihalogenanthracenen**; γ-Dibromanthracen entsteht auch aus Anthracenhydrür (S. 676) mit Brom.

Die Einwirkung von Salpetersäure auf Anthracen führt leicht zu Anthrachinon und nitrirten Anthrachinonen. Nitrirt man jedoch in Eisessig mit Essigsäureanhydrid-Salpetersäure bei 15—20°, so entsteht 9-**Nitroanthracen** $C_{14}H_9.NO_2$, gelbe Nadeln, F. 145—146°, unter verm. Druck destillirbar, und 9,10-**Dinitroanthracen** $C_{10}H_8(NO_2)_2$, F. 294°. Leichter erhält man diese Verbindungen auf indirectem Wege; beim Digeriren von Anthracen in Eisessig mit 1 Mol. Salpetersäure bei 30—35° bildet sich das Acetat des **Nitrohydranthranols** $\overset{CH_3CO_2}{H}\!\!>C\!<\!\!\frac{C_6H_4}{C_6H_4}\!\!>C\!<\!\!\frac{NO_2}{H}$, welches mit HCl das entsprechende Chlorid, mit N_2O_3 das Nitrit, mit Alkohol die Aether liefert, die auch direct beim Nitriren mit Salpetersäure und den Alkoholen entstehen; das Chlorid giebt beim Behandeln mit Lauge das 9-Nitroanthracen; wird dieses mit NO_2 in Chloroform behandelt, so resultirt **Trinitrohydranthranol** $(NO_2)_2C\!<\!\!\frac{C_6H_4}{C_6H_4}\!\!>CH(NO_2)$, das mit Lauge 9,10-Dinitroanthracen liefert. Auf ähnlichem Wege wurde 9-**Aethyl-10-nitroanthracen** $C_{14}H_8(C_2H_5)(NO_2)$, F. 135°, aus Aethylanthracen dargestellt. Durch Kochen mit alkohol. Kali wird 9-Nitroanthracen über einige Zwischenproducte, welche durch Anlagerung von Kaliumalkoholat u. s. w. entstehen, in Anthrachinonoxim (S. 677) umgelagert $CH\!<\!\!\frac{C_6H_4}{C_6H_4}\!\!>C.NO_2 \rightarrow CO\!<\!\!\frac{C_6H_4}{C_6H_4}\!\!>C{:}NOH$. (Vgl. 9-Nitrophenanthren S. 659). Lässt man auf Anthracen Salpetersäure in Isobutylalkohol einwirken, so entsteht **Nitroanthron** $CO(C_6H_4)_2CH.NO_2$ (vgl. Anthron S. 674), welches durch Alkali in ein rotes Isomeres $CO(C_6H_4)_2C{:}NOOH$ (?) umgewandelt wird (A. **330**, 133; B. **42**, 1216).

9- oder meso-**Amidoanthracen**, *Anthramin*, F. 145—150°, aus 9-Nitroanthracen mit $SnCl_2$ und Salzsäure; Dinitroanthracen lässt sich nicht zu Diamidoanthracen reduciren. Das 9-Anthramin ist ferner, wie auch das α- oder 1-**Anthramin**, F. 130°, und das β- oder 2-**Anthramin**, F. 237°, aus den entsprechenden Oxyanthracenen durch Erhitzen mit NH_3 gewonnen worden (B. **38**, 2826). Mit Diazobenzolchlorid vereinigt sich das 9-Amidoanthracen zum **Benzolazo**-meso-**anthramin** $C_6H_5N{:}N.C_{14}H_8.NH_2$, F. 183°, das durch Säuren in Anthrachinon, Phenylhydrazin und Ammoniak gespalten wird (B. **40**, 518), und durch Reduction in das leicht oxydable 1,4-**Anthradiamin** übergeht (B. **41**, 1434); meso-**Phenylanthramin**, F. 203° (C. 1909 II, 1249).

Anthracensulfosäuren bilden sich aus Anthracen mit Schwefelsäure und durch Reduction von Anthrachinonsulfosäuren (S. 680). 1-**Anthracensulfosäure** s. B. **37**, 70. Durch vorsichtige Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure liefert Anthracen: 2-**Anthracenmonosulfosäure** $C_{14}H_9.SO_3H$, Chlorid, F. 122° (B. **28**, 2258); durch conc. Schwefelsäure entstehen 1,5- und 1,8-**Anthracendisulfosäuren** (Chloride, F. 249° und 225°), die durch Schmelzen mit Kali die entsprechenden Dioxyanthracene: *Rufol* und *Chrysazol* (S. 674) bilden (B. **42**, 1413).

Oxyanthracene: 1. $C_6H_4\!<\!\!\frac{CH}{CH}\!\!>C_6H_3OH$. 2. $C_6H_4\!<\!\!\frac{COH}{CH}\!\!>C_6H_4$.

1. 1- und 2-**Monoxyanthracen**, α- und β-**Anthrol** zeigen ein den Phenolen oder Naphtolen ähnliches Verhalten. α-Anthrol aus 1-Anthracenmonosulfosäure durch Kalischmelze, gelbliche Blätter, F. 152° (B. **37**, 71). β-Anthrol, Zersp. 200°, aus β-Anthracensulfosäure und aus β-Oxyanthrachinon. α-Anthrol liefert mit salpetriger Säure: 2- und 4-**Nitroso-α-anthrol** $C_6H_4(CH)_2C_6H_2(OH)(NO)$, β-Anthrol das isomere 1-**Nitroso-β-anthrol.** Durch Reduction entstehen aus diesen Nitrosoanthrolen 2- und 4-**Amido-α-anthrol** und 1-**Amido-β-anthrol**,

die durch Oxydation mit $FeCl_3$ in das, dem gewöhnlichen Anthrachinon isomere 1,2-**Anthrachinon** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH{-}C{-}CO{-}CO\\CH{-}\ddot{C}{-}CH{=}\dot{C}H\end{matrix}\right.$, F. 180° u. Z., und 1,4-**Anthrachinon** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH{-}C{-}CO{-}CH\\\dot{C}H{-}\ddot{C}{-}CO{-}\ddot{C}H\end{matrix}\right.$, F. 208° u. Z., übergeführt werden. Dieselben gleichen in ihren Eigenschaften und Umwandlungen völlig dem β- bez. α-Naphtochinon (B. **39**, 926; **41**, 1434; A. **344**, 78). Das 1,2-Anthrachinon giebt durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig 1,2-**Anthrahydrochinon** $C_6H_4(CH)_2C_6H_2(OH)_2$, F. 131° u. Z. (A. **342**, 59). Die Anthrole können erst nach Acetylirung der OH-Gruppe durch CrO_3 zu Oxyanthrachinonen oxydirt werden (vgl. Oxydation der Phenole S. 185); das 1,2-Anthrahydrochinon liefert auf diesem Wege Alizarin (S. 682).

Benz-**Dioxyanthracene**: 1,8- und 1,5-**Dioxyanthracen** $HO.C_6H_3{:}(CH)_2{:}C_6H_3OH$, das **Chrysazol** und **Rufol**, F. 225° und 265°, entstehen aus der 1,8- und 1,5-Anthracendisulfosäure und geben durch Oxydation und Verseifung ihrer Acetylverbindungen die entsprechenden Dioxyanthrachinone: *Chrysazin* und *Anthrarufin* (S. 684). 2,3-**Dioxyanthracen**, Zersp. 180°, durch Reduction von Hystazarindimethylaether mit Zinkstaub und NH_3 und Verseifung mit HJ (A. **342**, 90).

2. ms-**Oxyanthracen**, **Anthranol** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COH\\CH\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$, braungelbe Nadeln, F. 120° (rasch erhitzt), desmotrop mit **Anthron** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CH_2\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$, farblose, glänzende Nadeln, F. 155° (A. **379**, 37). Letzteres entsteht synthetisch aus o-Benzylbenzoësäure $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2C_6H_5\\COOH\end{matrix}\right.$ (S. 550) mit conc. Schwefelsäure bei 90° (B. **27**, 2789), sowie aus Phtalidchlorid (S. 338), Benzol und $AlCl_3$ (Privatmitteilung von R. Anschütz) und wird durch Reduction von Anthrachinon mit Zinn oder Zink und Eisessig neben dem Dianthryl $(C_{14}H_9)_2$ gewonnen (A. **379**, 55; C. 1908 II, 1218). Anthranolacetat, F. 134°, bildet sich auch durch Oxydation von Anthracen mit PbO_2 in Eisessig (A. **379**, 75). Das Anthron ist in kaltem Alkali unlöslich, löst sich jedoch beim Erwärmen unter Bildung von Salzen des Anthranols, das aus dieser Lösung durch vorsichtigen Zusatz von verd. SO_4H_2 abgeschieden werden kann. Die in festem Zustande getrennt existenzfähigen Isomeren bilden beim Lösen oder Schmelzen ein allelotropes Gemisch beider Formen, in dem das stabilere Anthron stark vorherrscht. Die Lösungen zeigen daher die für beide Formen characteristischen Reactionen: beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht Anthranolacetat, dagegen erhält man bei der Alkylirung mit JC_2H_5 und Kalilauge nebeneinander **Anthranolaethylaether** $CH\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\rangle COC_2H_5$, flüssig, **Aethylanthranolaethylaether** $C_2H_5C\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\rangle COC_2H_5$, F. 77°, und **Diaethylanthron** $(C_2H_5)_2C\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\rangle CO$, F. 136° (B. **21**, 2505). Mit Benzaldehyd condensirt sich das Anthron unter dem Einfluss von Piperidin zum **Benzylidenanthron** $C_6H_5CH{:}C(C_6H_4)_2CO$, gelbe Nadeln, F. 127° (C. 1906 I, 138), mit Benzophenonchlorid zum **Diphenylanthrachinomethan** $(C_6H_5)_2C{:}C(C_6H_4)_2CO$, F. 196° (C. 1910 I, 1722). Mit Benzoldiazoniumchlorid bildet es **Benzolazoanthranol** $C_6H_5N{:}NC\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\rangle COH$, F. 183°, identisch mit dem aus Dibromanthron $CBr_2(C_6H_4)_2CO$, F. 157°, und Phenylhydrazin entstehenden Anthrachinonmonophenylhydrazon (B. **40**, 518). Durch den Luftsauerstoff oder durch gelinde wirkende Oxydationsmittel wie $FeCl_3$, HgO etc. wird das Anthron bez. das Anthranol zum meso-**Dihydrodianthron** $CO(C_6H_4)_2CH.CH(C_6H_4)_2CO$, F. 245°, oxydirt, das

auch aus Monobromanthron, F. 148°, durch Erhitzen mit Kupferpulver gewonnen wird. Dasselbe ist unlöslich in Alkalien, geht aber beim Erwärmen mit alkoholischem Alkali in das Alkalisalz des **Dianthranols** $HOC\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}\rangle C.C\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}\rangle COH$, gelbliche Krystalle, F. 230°, über, das man leicht durch Reduction von Anthrachinon mit Zinkstaub und Natronlauge unter Druck bei 160° erhält und durch alkoholische Salzsäure in das meso-Dihydrodianthron umgelagert wird. Durch Oxydation mit $FeCl_3$ geht es in das dem Diphenochinon (S. 535) analog gebaute Zweikernchinon, das meso-**Dianthron** $CO(C_6H_4)_2C{:}C(C_6H_4)_2CO$, citronengelbes Pulver, über, aus dem mit Zinkstaub und Eisessig das Dianthranol regenerirt wird (M. **30**, 165).

β-**Methylanthron,** F. 87° (C. 1910 I, 1722). **Oxyanthron** $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CH_2}\rangle C_6H_3(OH)$, F. 221°, wird aus Oxydiphenylmethan-o-carbonsäure (B. **31**, 2793) dargestellt. **Dimethylamidoanthron** $C_{14}H_{10}O[N(CH_3)_2]$, F. 80—85°, aus o-Dimethylamidobenzylbenzoësäure mit SO_4H_2 gewonnen (A. **307**, 313).

Ein **Dioxyanthron** $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CH_2}\rangle C_6H_2(OH)_2$, das sog. **Anthrarobin,** wird durch Reduction von Alizarin mit Zinkstaub und Ammoniak erhalten; es wird therapeutisch gegen Hautkrankheiten angewandt. — Einige isomere Dioxyanthranole wurden durch Reduction von Chinizarin, Anthrarufin, Hystazarin und Chrysazin (S. 684) durch Reduction mit HJ-Säure gewonnen (B. **35**, 2923, 2930; **36**, 2938).

ms-**Phenylanthron** $C_6H_5CH(C_6H_4)_2CO$, F. 141—144°, entsteht aus Triphenylmethan-o-carbonsäure mit Schwefelsäure (vgl. S. 569); es liefert durch Oxydation Phenyloxanthron, durch Reduction Phenylanthracen. Aus substituirten Triphenylmethancarbonsäuren wurden substituirte Phenylanthrone gewonnen (C. 1898 I, 209). Ihrer Herkunft gemäss wurden die hydroxylirten Phenylanthrone, wie **Dioxyphenylanthron** $HOC_6H_4CH\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_3(OH)}\rangle CO$, als Phtalidine bezeichnet, da sie aus den Phtalinen, den Reductionsproducten der Phtaleïne oder Diphenolphtalide (S. 572) entstehen. Durch Oxydation werden die Phtalidine in Phtalideïne, Oxyphenyloxanthrone (S. 677) übergeführt.

Ein Abkömmling des Anthrons ist das **Diphenylanthron** $C_6H_4\langle{}^{C(C_6H_5)_2}_{CO}\rangle C_6H_4$, F. 192°, welches aus unsymmetr. Phtalylentetrachlorid (S. 344) durch Condensation mit Benzol sowie aus Phenyloxanthron mit Benzol und Schwefelsäure entsteht (B. **28**, R. 772) und durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig 9,9-Diphenyldihydroanthracen (S. 676) liefert. Gemischte Diarylanthrone erhält man entweder aus Phenyloxanthron, Benzolhomologen und SO_4H_2, oder mit Benzolderivaten und $AlCl_3$ aus **Phenyloxanthranylchlorid** $CO\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}\rangle C\langle{}^{C_6H_5}_{Cl}$, F. 164°; letzteres entsteht aus Diphenylphtalid (S. 570) beim Erhitzen mit PCl_5 auf 140° (C. 1898 I, 209; 1899 II, 204). Mit Phenolen condensirt es sich bereits beim Erhitzen der Componenten zu Oxydiphenylanthronen (B. **38**, 3802). — ms-**Dichloranthron** $CO(C_6H_4)_2CCl_2$, F. 133°, aus o-Tolylphenylketon durch Erhitzen mit Chlor auf 120°, sowie aus Anthron und Chlor erhalten, giebt mit Dimethylanilin und $AlCl_3$ **Tetramethyldiamidodiphenylanthron** $[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C(C_6H_4)_2CO$, gelbe Nadeln, F. 278° (C. 1903 I, 837).

Vom Anthron kann man ferner die Gruppe der Anthracumarine ableiten, welche durch Condensation von Zimmtsäuren und Oxybenzoësäuren mittelst Schwefelsäure entstehen: **Anthracumarin** $\begin{matrix}C_6H_4{-}C{=}CH\diagdown \\ CO{-}C_6H_3{-}O\diagup\end{matrix}CO$, F. 260°,

aus m-Oxybenzoësäure und Zimmtsäure, **Dioxyanthracumarin**, *Styrogallol* aus Gallussäure und Zimmtsäure (B. **20**, 2588, 3143; C. 1899 II, 967). Vgl. auch das aus Benzoïn und Gallussäure entstehende **Benzoïngelb** $\begin{matrix} C_6H_4{-}C{=\!=}CC_6H_5 \\ \dot{C}O{-}\dot{C}_6H(OH)_2.\dot{O} \end{matrix}$ (?) (B. **31**, 2975).

ms-**Dioxyanthracen**, *Anthrahydrochinon* $C_6H_4\langle\begin{matrix}C(OH)\\ \dot{C}(OH)\end{matrix}\rangle C_6H_4$, braune Nadeln, Diacetverb. F. 260°, desmotrop mit **Oxanthron** $C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\ \dot{C}H(OH)\end{matrix}\rangle C_6H_4$, gelbstichig weisse Nadeln, F. 167°, stehen zueinander in ähnlichem Verhältnis wie Anthranol und Anthron (S. 674), nur verläuft die Umwandlung der beiden Isomeren in einander in Lösungen ausserordentlich langsam, und ist in diesem Falle die Enolform, das Anthrahydrochinon die stabilere. Anthrahydrochinon entsteht durch Reduction von Anthrachinon mit Zinkstaub und Kalilauge und oxydirt sich schon an der Luft wieder zu Anthrachinon. In Alkalien löst es sich leicht mit roter Farbe. Durch Behandlung mit alkoholischer Salzsäure wird es in geringem Grade in Oxanthron umgewandelt, das man leicht durch Erhitzen von Bromanthron mit wässerigem Aceton, oder direct durch Einwirkung von Brom auf Anthracen in wässeriger Acetonlösung erhält. Durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig entsteht Anthranol bez. Anthron. Durch Erhitzen mit Alkali oder alkoholischer Salzsäure wird Oxanthron in Anthrahydrochinon umgelagert. Bei der Alkylirung von Anthrahydrochinon mit Jodalkyl oder Dialkylsulfat und Alkali erhält man nebeneinander den Mono- und Dialkylaether des Anthrahydrochinons und Alkyloxanthron $C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\ C(OH)Alk\end{matrix}\rangle C_6H_4$ (A. **379**, 43).

Anthracencarbonsäuren: α- und β-**Anthracencarbonsäure** $C_6H_4(CH)_2C_6H_3COOH$, F. 245° und 281°, entstehen aus ihren Nitrilen, die aus den Anthracensulfosäuren mit CNK gewonnen werden, die β-Säure auch durch Reduction der β-Anthrachinoncarbonsäure (S. 685). ms-**Anthracencarbonsäure**, F. 217° u. Zers., entsteht aus ihrem Chlorid, das durch Erhitzen von Anthracen mit $COCl_2$ oder besser Oxalylchlorid auf 160° erhalten wird (B. **44**, 205); sie giebt durch Oxydation Anthrachinon.

ms-**Benzoylanthracen**, *Anthraphenon* $C_{14}H_9.COC_6H_5$, F. 148°, erhält man aus Anthracen, Benzoylchlorid und Zinkstaub oder Aluminiumchlorid, im letzteren Falle wurden daneben 2 Isomere, F. 75° und 203°, gewonnen (B. **33**, 816; **34**, 2766).

Hydroanthracene. Durch Reduction von Anthracen mit Natriumamalgam und Alkohol entsteht **Dihydroanthracen** $C_{14}H_{12}$, F. 108°, das auch nach verschiedenen Methoden (S. 670) synthetisch gewonnen wird; durch Reduction mit HJ-Säure oder Wasserstoff und Nickel bei 200—250° entstehen **Anthracen-tetra-, -hexa-, -octo-** und **-perhydrür** $C_{14}H_{14}$, $C_{14}H_{16}$, $C_{14}H_{18}$ und $C_{14}H_{24}$, F. 89°, 63°, 71° und 88°, Kp. 310°, 290°, 293° und 270° (B. **21**, 2510; **41**, 996; A. chim. phys. [8] **12**, 468).

ms-Alkylderivate des Anthracendihydrürs bilden sich durch Reduction der Alkyloxanthrone (S. 677), ms-Dialkylderivate synthetisch aus Alkylidenchloriden, Benzol und $AlCl_3$: ms-**Dimethylanthracenhydrür** $C_6H_4(CH.CH_3)_2C_6H_4$, F. 181°, aus Aethylidenchlorid, Benzol und $AlCl_3$, giebt durch Oxydation Anthrachinon (A. **235**, 305 u. f.), ähnlich wie as-Diphenylaethan Benzophenon liefert. ms-**Diphenylanthracenhydrür**, F. 153°, aus Benzalchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid neben Triphenylmethan (Am. Ch. J. **13**, 556). 9,9-**Diphenyldihydroanthracen** $(C_6H_5)_2C(C_6H_4)_2CH_2$, F. 196°,

durch Reduction von Diphenylanthron (S. 675) mit Zinkstaub in Eisessig (B. **38**, 1800).

Zu den Abkömmlingen des Dihydroanthracens ist das Anthrachinon oder Diketodihydroanthracen zu rechnen; es gehören ferner dahin das bereits im Anschluss an das Anthranol und Dioxyanthrachinon besprochene Anthron (S. 674) und Oxanthron (S. 675) und deren Abkömmlinge, sowie das

Dihydroanthranol $C_6H_4\langle{}^{CH(OH)}_{CH_2}\rangle C_6H_4$, F. 76°, das durch Reduction von Anthrachinon mit Zinkstaub und Ammoniak erhalten wird. Es zerfällt leicht, schon beim Liegen an der Luft, in Wasser und Anthracen. Die Alkylderivate des Dihydroanthranols: $C_6H_4\langle{}^{CR(OH)}_{CH_2}\rangle C_6H_4$ werden durch Reduction der Alkyloxanthrone (S. 675), oder direct durch Reduction von Anthrachinon mit Zinkstaub und Natronlauge bei Gegenwart von Halogenalkylen gewonnen. Sie gehen wie das Dihydroanthranol selbst beim Kochen mit Salzsäure leicht unter Wasserabspaltung in γ-Alkylanthracene über (B. **18**, 2150; **24**, R. 768; A. **212**, 67). ms-**Triphenylhydranthranol** $(C_6H_5)_2C(C_6H_4)_2C(OH)C_6H_5$, F. 200°, aus Diphenylanthron (s. o.) mit C_6H_5MgBr, giebt durch Reduction **Triphenylhydranthracen** $(C_6H_5)_2C(C_6H_4)_2CHC_6H_5$, F. 220°; letzteres entsteht auch aus dem Condensationsproducte des Triphenylmethan-o-carbonsäureesters (S. 569) mit C_6H_5MgBr durch Behandlung mit SO_4H_2 (C. 1904 II, 530).

Phenyloxanthron entsteht durch Oxydation von Phenylanthron (S. 675), sowie durch Einwirkung von C_6H_5MgBr auf Anthrachinon; ähnlich sind eine Reihe weiterer ms-Aryl- und auch ms-Alkylanthracene zu den entsprechenden Oxanthranonen oxydirt worden. So entsteht das **Tetramethyldiamidophenyloxanthron** $^{HO}_{(CH_3)_2NC_6H_4}\rangle C\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_3N(CH_3)_2}\rangle CO$, F. 213°, aus dem Condensationsproducte von Tetramethyldiamidodiphenylmethan-o-carbonsäure. Es vereinigt sich mit Dimethylanilin und $POCl_3$ zu dem Farbstoff **Phtalgrün**, dem Chlorid der Base $C_6H_4\langle{}^{C(OH)[C_6H_4N(CH_3)_2]}_{C(OH)[C_6H_4N(CH_3)_2]}\rangle C_6H_3N(CH_3)_2$ (vgl. S. 571) (C. 1903 II, 1180), deren Grundsubstanz: das **Diphenyldioxyanthracenhydrür** $C_6H_4[C(OH)C_6H_5]_2C_6H_4$, F. 242°, ist. Letzteres, das aus Anthrachinon mit Phenylmagnesiumbromid entsteht, condensirt sich ebenso wie das ms-Triphenylhydranthranol (s. o.), beides Analoga des Triphenylcarbinols, leicht mit Phenolen und aromatischen Aminen zu Tetraaryldihydroanthracenen (C. 1904 I, 814; 1905 I, 744). **Dimethyl-** und **Diaethyldioxyanthracenhydrür** $C_6H_4[CR(OH)]_2C_6H_4$, F. 181° und 175°, aus Anthrachinon mit Methyl- bez. Aethylmagnesiumjodid (C. 1906 I, 47).

Anthrachinon, *Diphenylendiketon* $C_6H_4(CO)_2C_6H_4$, F. 285°, Kp. 382°, bildet gelbe, sublimirende Nadeln. Ausser nach den synthetischen Methoden (S. 670) entsteht es sehr leicht durch Oxydation von Anthracen mit Chromsäuremischung, wobei letztere eventuell auf electrolytischem Wege regenerirt wird (Darstellung A. Suppl. **7**, 285), ferner von Anthracenhydrür, ms-Dichlor-, Dibrom-, Dinitro- und Dimethylanthracen, sowie anderen mesosubstituirten Anthracenderivaten. Es ist im Unterschied zu dem isomeren Phenanthrenchinon (S. 660) sehr beständig gegen Oxydationsmittel. Mit Hydroxylamin verbindet es sich zu Anthrachinonoxim, das über 200° sublimirt und auch aus 9-Nitroanthracen (S. 673) durch

Kochen mit methylalkoholischem Kali erhalten wird. Unähnlich den wahren Chinonen wird Anthrachinon durch SO_2 nicht reducirt.

Mit HJ-Säure auf 150° oder mit Zinkstaub und NH_3 erhitzt, bildet es wieder Anthracen; durch Anwendung verschiedener Reductionsmittel werden verschiedene Zwischenstufen dieser Reaction erhalten:

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_4 \rightarrow C_6H_4\langle{}^{C(OH)}_{C(OH)}\rangle C_6H_4 \text{ od. } C_6H_4\langle{}^{CO}_{CH(OH)}\rangle C_6H_4 \rightarrow [C_6H_4\langle{}^{CH(OH)}_{CH(OH)}\rangle C_6H_4$$

Anthrachinon — Anthrahydrochinon — Oxanthron — unbekannt

$$\xrightarrow{-H_2O} C_6H_4\langle{}^{CH}_{C(OH)}\rangle C_6H_4 \text{ od. } C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle C_6H_4 \rightarrow C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{CH(OH)}\rangle C_6H_4 \xrightarrow{-H_2O} C_6H_4\langle{}^{CH}_{CH}\rangle C_6H_4$$

Anthranol — Anthron — Dihydroanthranol — Anthracen.

Beim Digeriren mit Zinkstaub und Natronlauge entsteht Anthrahydrochinon, dessen rote Lösung in Alkali beim Schütteln mit Luft Anthrachinon regenerirt (*Qualitativer Nachweis von Anthrachinon*).

Durch Reduction mit Zinkstaub und Alkali unter Druck bei 160° bildet sich unter Vereinigung zweier Molecüle Dianthranol (S. 675).

Durch Erhitzen mit Kalihydrat auf 250° wird Anthrachinon in 2 Mol. Benzoësäure gespalten, durch Erhitzen mit Natronkalk bildet es Benzol neben Diphenyl, mit Aetzkalk hauptsächlich Diphenylenketon (B. **18**, 935).

Homologe Anthrachinone werden teils synthetisch, teils durch geeignete Oxydation der Benz-Alkylanthracene gewonnen; 1- und 2-**Methylanthrachinon** $C_6H_4(CO)_2C_6H_3.CH_3$, F. 167° und 177°; 2-Methylanthrachinon findet sich auch im rohen Anthrachinon, und wird synthetisch aus p-Toluyl-o-benzoësäure mit SO_4H_2 gewonnen (A. **311**, 180; B. **43**, 2890).

Durch Oxydation mit Bleioxyd liefert es unter Zusammenschweissung zweier Molecüle einen gelben Küpenfarbstoff, das **Anthraflavon** $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_2\langle{}^{[1]CH[2]}_{[2]CH[1]}\rangle C_6H_2\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_4$ (?) (C. 1908 II, 460; B. **43**, 1001).

Substituirte Anthrachinone: Halogenanthrachinone entstehen 1. durch Einwirkung von Chlor oder Brom auf Anthrachinon, 2. aus Chlor- und Bromanthracenen durch Oxydation, 3. aus Amidoanthrachinonen mittelst deren Diazoniumsalze (B. **37**, 59), 4. durch Einwirkung von Chlor und Brom auf Anthrachinon- oder Anthracensulfosäuren in wässeriger Lösung, wobei die Sulfogruppen leicht durch Halogen ersetzt werden (C. 1909 I, 414; 1911 I, 102), 5. durch Synthese aus Halogenbenzophenon-o-carbonsäuren: 1-**Chlor-**, **-Brom-** und **-Jodanthrachinon**, F. 204°, 180° und 177°, 2-**Chlor-**, **-Brom-** und **-Jodanthrachinon**, F. 209°, 205° und 176°; aus 2-Bromanthrachinon sowie aus den **Dibromanthrachinonen** entsteht durch Kalischmelze Alizarin (S. 682). Die in α-Stellung befindlichen Halogenatome können durch Erhitzen mit Kalkmilch, Natriumalkoholat oder -phenolat, Ammoniak oder Aminen eventuell unter Zusatz von Kupfersalzen leicht durch die Gruppen OH, OR, OC_6H_5, NH_2 und NHR ersetzt werden.

Nitroanthrachinone: Aus Anthracen oder Anthrachinon durch Erhitzen mit Salpetersäure entsteht neben 1-**Nitroanthrachinon**, F. 230°, hauptsächlich 1,5-**Dinitroanthrachinon** (C. 1906 I, 1070). 2-**Nitroanthrachinon**, F. 185°, ist aus 2-Amidoanthrachinon durch Umsetzung des Diazoniumsalzes mit Kalium-Kupfernitrit (vgl. β-Nitronaphtalin S. 631), ferner aus 3-Amido-2-nitroanthrachinon durch Eliminirung der Amidogruppe, sowie endlich synthetisch aus o-Benzoyl-p-nitrobenzoësäure erhalten worden (B. **37**, 4435; **38**, 295). Durch gemässigte alkalische Reduction der Nitroanthrachinone erhält man relativ beständige β-**Hydroxylaminoanthrachinone** $C_{14}H_7O_2(NHOH)$,

$C_{14}H_6O_2(NHOH)_2$, welche durch Umlagerung mittelst Säuren **Aminooxyanthrachinone** liefern (vgl. S. 79) (B. **35**, 666).

Amidoanthrachinone. Die Amidoanthrachinone und deren Abkömmlinge haben neuerdings für die Technik eine hervorragende Bedeutung erlangt, da sie z. T. wie die Benzoylamidoanthrachinone und Trianthrachinondiimide, direct den Character von Küpenfarbstoffen besitzen, z. T. wie das 2-Amidoanthrachinon durch einfache Operationen in diese umgewandelt werden können. Man bezeichnet als Küpenfarbstoffe in Wasser und Alkalien unlösliche Farbstoffe, die durch alkalische Reduction — sogenannte Verküpung — in alkalilösliche Hydroverbindungen umgewandelt werden, die die Fähigkeit besitzen, sich mit der Faser zu vereinigen, und durch nachträgliche Oxydation an der Luft den ursprünglichen Farbstoff auf der Faser zurückbilden. Sämtliche Küpenfarbstoffe enthalten eine oder mehrere CO-Gruppen auf deren Ueberführbarkeit in zur Salzbildung befähigte OH-Gruppen, die Küpenbildung beruht. Die Küpenfarbstoffe sind meist durch hervorragende Echtheit ausgezeichnet (B. **43**, 987; Ch. Ztg. **34**, 731).

Aminoanthrachinone entstehen 1. durch Reduction der Nitroanthrachinone; 2. synthetisch aus Aminobenzoyl-o-benzoësäuren durch Condensation (C. 1909 I, 475); ferner aber lassen sich 3. Nitro-, Halogen-, Sulfo- und Hydroxylgruppen vorzüglich in α- oder 1-Stellung im Anthrachinon beim Erhitzen mit Ammoniak, Aminen und besonders mit Anilinen, eventuell unter Zusatz von Kupferpulver durch die NH_2- bez. NHR-Gruppe ersetzen (C. 1901 II, 1379; 1902 II, 368 u. a. O.). 1- und 2-**Aminoanthrachinon**, rote Nadeln, F. 242° und 302°; das 2-Aminoanthrachinon wird durch Kalischmelze bei 250° in den interessanten und wertvollen Küpenfarbstoff **Indanthren** (s. d.), unter anderen Bedingungen, z. B. beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid oder besser durch Kochen mit Antimonpentachlorid in Nitrobenzollösung in das ähnlich gebaute gelb gefärbte **Flavanthren** (s. d.) umgewandelt:

CO, HN, CO, CO, NH, CO — Indanthren

CO, N, N, CO — Flavanthren.

Di- und Polyamidoanthrachinone sind durch Reduction der Polynitro- oder Nitroamidoanthrachinone (s. u.) meist mit Schwefelnatrium gewonnen worden: 1,4-, 1,5- und 1,8-**Diamidoanthrachinon** schmelzen bei 268°, 319° und 262° (C. 1902 II, 1232; B. **38**, 637). 1,2- und 2,3-Diamidoanthrachinon condensiren sich ähnlich wie o-Phenylendiamin (S. 118) mit o-Diketonen zu Azinen (B. **37**, 4531; C. 1906 II, 80).

Wie bereits erwähnt, sind zahlreiche Acylderivate der Amidoanthrachinone, so vor allem die Benzoylamidoanthrachinone, die entweder aus Amidoanthrachinonen mit Benzoylchlorid oder aus Halogenanthrachinonen mit Benzamid und Kupferpulver gewonnen werden, direct als Küpenfarbstoffe verwendbar. Benzoyl-α-amidoanthrachinon und Dibenzoyl-1,5- und -1,8-di-

amidoanthrachinon liefern gelbe Ausfärbungen, deren Nuance durch Substitution nach Rot verschoben wird. Auch die Amidoanthrachinonabkömmlinge von Dicarbonsäuren wie die der Malonsäure, Bernsteinsäure, Phtalsäure etc. besitzen z. T. den Character von Küpenfarbstoffen. Hierher gehören die Handelsmarken: Algolgelb WG, Algolrosa R und Algolscharlach G.

Dianthrachinonimide, *Dianthrimide* $C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4.NH.C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4$ und **Trianthrachinondiimide,** *Trianthrimide* **A**—NH—**A**—NH—**A**, entstehen durch Condensation von Mono- und Diamidoanthrachinonen mit Halogenanthrachinonen durch Kochen der Componenten mit Natriumàcetat in Nitrobenzollösung eventuell unter Zusatz von Kupferpulver (C. 1905 II, 1206). Sie besitzen wie z. B. das aus 1,5-Diamido- und 2-Chloranthrachinon bez. aus 1,5-Dichlor- und 2-Amidoanthrachinon entstehende Product unmittelbaren Farbstoffcharacter, z. T. werden sie erst durch weitere Umformungen in Küpenfarbstoffe übergeführt. Handelsmarken: Indanthrenbordeaux B, Indanthrenrot G, Algolorange R, Algolbordeaux 3B und Algolrot B.

Das α-Amidoanthrachinon ist ähnlich wie der o-Amidobenzaldehyd (S. 258) und das o-Amidoacetophenon (S. 263) zur Bildung heterocyclischer Ringsysteme befähigt, deren Angliederung in 1,9-Stellung an den Anthrachinonkern erfolgt. So entsteht durch Condensation mit Aceton und Natronlauge, der Chinaldinbildung aus o-Amidobenzaldehyd analog, ein c-*Methylanthrapyridin* $\begin{matrix}C_6H_4.C{:}CH.C.CH_3\\ \dot{C}O—\dot{C}_6H_3.\dot{N}\end{matrix}$ (C. 1907 II, 863). Mit Urethan vereinigt sich das α-Amidoanthrachinon zum *Anthrapyrimidon* $\begin{matrix}C_6H_4.C{:}N.CO\\ \dot{C}O—\dot{C}_6H_3.\dot{N}H\end{matrix}$ (C. 1909 I, 327), mit Formamid zum *Anthrapyrimidin* $\begin{matrix}C_6H_4.C{:}N.CH\\ \dot{C}O—\dot{C}_6H_3.\dot{N}\end{matrix}$ (C. 1910 I, 1305). Weitere Heteroringbildungen s. C. 1902 II, 368; 1906 II, 386; 1908 II, 1658).

Die Einwirkung von NO_3H auf die freien Amidoanthrachinone führt zu den auffallend beständigen Nitronitraminoanthrachinonen (vgl. S. 120 und B. **37**, 4227). Das einfachste 1-**Nitraminoanthrachinon** $C_{14}H_7O_2.NHNO_2$, gelbe Nadeln, F. 193° u. Z., entsteht durch Oxydation von 1-Anthrachinondiazoniumsulfat mit Natriumhypochlorit (C. 1905 I, 313). Glatter verläuft die Nitrirung der Acetylverbindungen und der Urethane der Amidoanthrachinone, wobei erstere hauptsächlich p-Nitro-, letztere o-Nitro- und o,p-Dinitroamidoanthrachinone liefern (C. 1906 II, 468).

Beim Bromiren giebt 1-Amidoanthrachinon 2-**Brom-** und 2,4-**Dibromanthrachinon,** F. 181° und 222°, 2-Amidoanthrachinon das 1,3-**Dibrom-2-amidoanthrachinon** (B. **40**, 1701; C. 1905 I, 1447). Von Interesse ist besonders das 2-Brom-1-amidoanthrachinon, da es durch Erhitzen mit Natriumacetat in Nitrobenzollösung unter Zusatz von Kupferchlorid in Indanthren übergeführt werden kann (C. 1905 I, 843).

Anthrachinonsulfosäuren: Durch Erhitzen von Anthrachinon mit rauchender Schwefelsäure entsteht neben wenig 1-**Anthrachinonsulfosäure** hauptsächlich 2-**A.-sulfosäure** und bei weiterem Sulfiren 2,6- und 2,7-**A.-disulfosäure.** Setzt man dem Sulfirungsgemisch etwas fein verteiltes Quecksilbersalz zu, so bewirkt letzteres die hauptsächliche Bildung von 1-A.-monosulfosäure und weiterhin von 1,5- und 1,8-**Disulfosäure.** 1-A.-monosulfosäure liefert endlich beim Sulfuriren ohne Quecksilbersalz 1,6- und 1,7-**Disulfosäure.** Sulfogruppen in 1- (oder α-) Stellung werden beim Erhitzen mit NH_3 oder Aminen leicht durch NH_2- oder NHR-Gruppen, mit methylalkohol. Kali oder Kaliumphenolat durch CH_3O- oder C_6H_5O-Gruppen, beim Erhitzen mit Kalkmilch unter Druck durch HO-Gruppen ersetzt (B. **36**, 4194; **37**, 66, 331,

646). Beim Verschmelzen mit Kali liefern besonders die Säuren, welche die Sulfogruppen in 2-Stellung enthalten, neben den normalen höher hydroxylirte Producte:

2-Anthrachinonmonosulfosäure → 2-Oxyanthrachinon; → Alizarin (1,2 OH)

2,6-Anthrachinondisulfosäure → Anthraflavinsäure (2,6 OH); → Flavopurpurin (1,2,6 OH)

2,7-Anthrachinondisulfosäure → Isoanthraflavinsäure (2,7 OH); → Anthrapurpurin (1,2,7 OH) u.s.w.

Die Sulfosäuren der Amido-, Alkylamido- und Arylamidoanthrachinone sind zum Teil wertvolle Wollfarbstoffe, z. B. Alizarinsaphirol $NH_2[8]SO_3H[6]OH[5]C_6H\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H[1]OH[2]SO_3H[4]NH_2$, durch Reduction von Dinitroanthrarufindisulfosäure, Alizarinreinblau $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H[1]NH_2[2]Br[4]NHC_7H_6SO_3H$, ferner Alizarincyaningrün, Anthrachinongrün und viele andere. Die Darstellung geschieht meist durch Umsetzung von α-Halogen- oder α-Nitro- oder α-Oxyanthrachinonen mit Ammoniak, aliphatischen oder aromatischen Aminen und darauffolgende Sulfurirung (B. **34**, 2344; C. 1904 II, 339).

Litteraturzusammenstellung über die Anthrachinonsulfosäuren und deren Derivate s. Chemische Industrie **32**, 477.

Oxyanthrachinone. Oxyanthrachinone entstehen 1. aus Brom- und Chloranthrachinon oder Anthrachinonsulfosäuren durch Schmelzen mit Kali oder Erhitzen mit Kalkmilch, wodurch zunächst die substituirenden Gruppen durch OH ersetzt werden; bei höherer Temperatur findet bei der Kalischmelze meist noch Oxydation unter weiterem Eintritt von Hydroxylgruppen statt: aus Anthrachinonmonosulfosäuren entstehen Mono- und Dioxyanthrachinon, ebenso beim Schmelzen der Oxyanthrachinone mit Kali (B. **11**, 1613). 2. Synthetisch entstehen Oxyanthrachinone aus Phtalsäureanhydrid und Phenolen, aus m-Oxybenzoësäuren (vgl. S. 671) beim Erhitzen mit Schwefelsäure, sowie aus Oxybenzoyl-o-benzoësäuren (C. 1908 I, 1697).

Erhitzt man Oxyanthrachinone mit rauchender Schwefelsäure, zweckmässig unter Zusatz von Borsäure, so treten neue Hydroxyle in das Molecül ein, indem meist in α-Stellung befindliche Wasserstoffatome des nicht substituirten Kernes durch OH ersetzt werden. So entsteht aus 1-Oxyanthrachinon das 1,5-Dioxyanthrachinon, aus Alizarin das 1,2,5-Trioxy- und 1,2,5,8-Tetraoxyanthrachinon. Auch das Anthrachinon selbst kann auf diese Weise in Oxyanthrachinone übergeführt werden (Darstellung des Chinizarins) (B. **29**, R. 988).

Durch längeres Schmelzen mit Kali werden die Oxyanthrachinone, ähnlich wie Anthrachinon zu Benzoësäure, zu Oxybenzoësäuren gespalten, eine Reaction, die zu Constitutionsbestimmungen verwendet werden kann (B. **12**, 1293; A. **280**, 1).

Durch Erhitzen mit Zinkstaub werden die Oxyanthrachinone zu Anthracen reducirt; durch Erhitzen mit Zinnchlorür und Natronlauge können einzelne Hydroxyle reducirt werden (A. **183**, 216). Beim Erhitzen mit Ammoniakwasser auf 150—200° werden einzelne Hydroxyle durch Aminogruppen ersetzt.

Bei der Aetherificirung der Oxyanthrachinone beobachtet man eine auffallende Gesetzmässigkeit, die an diejenige bei der Esterificirung substituirter

Benzoësäuren (S. 271) erinnert. Es werden nur die in β-Stellung, nicht aber die in α-Stellung befindlichen Hydroxyle bei der Behandlung mit Halogenalkylen oder Dialkylsulfat und Alkali veraethert. Dieses Verhalten ist mit Erfolg zu Constitutionsbestimmungen verwendet worden. Die Oxyanthrone und Oxyanthracene zeigen keine derartige Reactionsbehinderung (A. **349**, 201).

a. Monoxyanthrachinone $C_{14}H_7O_2(OH)$, 1- oder **Erythro-oxyanthrachinon**, F. 190°, 2- oder **β-Oxyanthrachinon**, F. 323°, entstehen nebeneinander aus Phenol und Phtalsäureanhydrid, sowie aus m-Oxybenzoyl-o-benzoësäure (C. 1904 I, 329). Erythroxyanthrachinon entsteht aus 1-Anthrachinonsulfosäure beim Erhitzen mit Kalkmilch (B. **37**, 69), die 2-Verbindung aus 2-Brom- oder Sulfoanthrachinon; durch Schmelzen mit Kali geben beide Isomeren: *Alizarin*.

b. Dioxyanthrachinone: Von den Di- und Polyoxyanthrachinonen sind diejenigen besonders ausgezeichnet, welche 2 Hydroxylgruppen in der 1,2-Stellung (S. 671) enthalten, indem sie sich mit Metalloxyden zu unlöslichen, sehr beständigen, auf der Faser haftenden *Lacken* vereinigen, deren Färbung je nach der Natur der Metalle verschieden ist; sie sind daher sehr wertvolle Beizenfarbstoffe (B. **21**, 435, 1164) (vgl. das ähnliche Verhalten der *Dioxybenzophenone* S. 549, des *Naphtazarins* S. 644 u. a.; Theoretisches: B. **26**, 1574; **35**, 1490; **41**, 1436). Der wichtigste dieser Farbstoffe ist das 1,2-Dioxyanthrachinon oder **Alizarin.**

Sämtliche zehn möglichen isomeren Dioxyanthrachinone sind bekannt.

Alizarin, 1,2-*Dioxyanthrachinon* $C_{14}H_6O_2(OH)_2$, F. 290°, bei höherer Temperatur in orangeroten Nadeln sublimirend, ist der Hauptbestandteil des Farbstoffs der Krappwurzel von *Rubia tinctorum,* in der es in Form eines Glycosids, der Ruberythrinsäure enthalten ist.

Die Ruberythrinsäure zerfällt beim Kochen mit verd. Säuren und Alkalien, oder durch Einwirkung eines in der Krappwurzel enthaltenen Ferments in Alizarin und Glucose:

Ruberythrinsäure $C_{26}H_{28}O_{14} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{14}H_6O_2(OH)_2$ Alizarin.

Durch derartige Zersetzungen aus Krappwurzel erhaltene unreine Alizarinpräparate (Garancine u. s. w.), benützte man früher in der Färberei. Jetzt sind sie fast ganz durch das reine synthetische Alizarin verdrängt.

1868 gelang es Graebe und Liebermann, nachdem sie vorher die Bildung von Anthracen beim Glühen von natürlichem Alizarin mit Zinkstaub beobachtet hatten, aus Dibromanthrachinon mit Kalilauge künstliches Alizarin darzustellen. Aehnlich entsteht Alizarin aus Dichlor- und aus Monobromanthrachinon, aus beiden Oxyanthrachinonen, sowie aus Anthrachinonsulfosäure durch Schmelzen mit Kali. Auch das Anthrachinon selbst kann durch Schmelzen mit Alkali und Natriumchlorat in Alizarin übergeführt werden (C. 1907 II, 1133).

Zur technischen Darstellung benützt man das aus gereinigtem (50pct.) Anthracen gewonnene Anthrachinon. Man führt es mittelst rauchender Schwefelsäure in 2-Anthrachinonmonosulfosäure über. Diese wird durch mehrtägige Druckschmelze mit Natronhydrat bei 180—200° unter Zusatz von Salpeter oder Kaliumchlorat, als Oxydationsmittel, in Alizarinnatrium umgewandelt, das mit Salzsäure zerlegt und in einer 10—20pct. Paste in den Handel gebracht wird.

Ferner entsteht das Alizarin durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Brenzcatechin und Schwefelsäure neben dem isomeren Hystazarin (s. u.).

Das Alizarin löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in heissem Wasser. In Alkalien löst es sich mit purpurroter Farbe; Kalk- und Barytwasser fällen aus diesen Lösungen die entsprechenden Salze als *blaue* Niederschläge; durch Alaun- und Zinnsalze werden die Lösungen *rot*, durch Eisenoxydsalze *schwarz-violett*, durch Chromsalze *violettbraun* gefällt (Krapplacke s. S. 682).

In der Baumwollfärberei und -druckerei benutzt man gewöhnlich den schön roten Thonerdelack und den fast schwarzen Eisenlack; für Wolle findet neben dem Thonerdelack der Chromlack Anwendung. Die mit Thonerde u. s. w. gebeizten Stoffe werden mit in Wasser aufgeschlämmtem Alizarin erhitzt, wobei sich Alizarinaluminat u. s. w. auf der Faser fixirt. Bei der *Türkischrotfärberei* werden die Gewebe mit Oel und Alaun gebeizt; die Thonerde verbindet sich dann sowohl mit der Oelsäure als mit dem Alizarin.

Durch längeres Schmelzen mit Kali wird Alizarin in Benzoësäure und Protocatechusäure zerlegt.

Alizarindimethylaether $C_{14}H_6O_2(OCH_3)_2$, F. 215°, entsteht aus 1,2-Dimethoxyanthron durch Oxydation sowie aus 1-Nitro-2-methoxyanthrachinon durch Erhitzen mit methylalkoholischem Kali. Beim Verseifen mit conc. SO_4H_2 liefert er den **Alizarin-2-monomethylaether,** F. 230°, der auch durch directe Methylirung des Alizarins erhalten wird (vgl. S. 682 und A. **349**, 201). Der isomere, synthetisch bisher nicht erhältliche **Alizarin-1-monomethylaether,** F. 179°, findet sich neben dem Hystazarinmonomethylaether und Anthragallol-1,2- und -1,3-dimethylaether in der Wurzel von *Oldenlandia umbellata*, der sog. Chaywurzel (C. 1908 I, 646).

β-**Nitroalizarin,** *Alizarinorange* $C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_2[3]NO_2$, orangerote Blättchen, F. 244°, entsteht aus Alizarin durch Nitriren in eisessigsaurer Lösung oder durch Einwirkung von NO_2-Dämpfen. Wird technisch bereitet; Thonerdelack: *orange*. Das durch Reduction des β-Nitroalizarins entstehende β-**Amidoalizarin** bildet mit Essigsäureanhydrid eine *Anhydrobase*, enthält daher die NH_2-Gruppe in o-Stellung zu einer OH-Gruppe (B. **18**, 1666; **35**, 906). Durch Erhitzen mit Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure (siehe Skraupsche Chinolinsynthese) liefert es das sog. *Alizarinblau*, ein Derivat des Anthrachinolins (B. **18**, 447). Das isomere α-**Nitroalizarin** $C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_2[4]NO_2$, F. 195°, entsteht durch Nitriren von Diacetylalizarin (vgl. B. **24**, 1610). Das durch Reduction entstehende α-Amidoalizarin giebt mit Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure einen dem Alizarinblau isomeren grünen Farbstoff, das *Alizaringrün*.

1-**Oxy-2-amidoanthrachinon,** *Alizarinamid* $C_{14}H_6O_2(OH)NH_2$, F. 225°, wird durch Erhitzen von Alizarin mit Ammoniakwasser auf 200° erhalten (B. **39**, 1201).

Amidooxyanthrachinone können ferner auch aus den durch Reduction von Nitroanthrachinonen entstehenden Hydroxylamidoanthrachinonen durch Umlagerung mittelst Schwefelsäure (vgl. S. 79) (B. **29**, 2934; **35**, 666), sowie auch durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Amino- und Alkylaminoanthrachinone gewonnen werden (C. 1904 II, 1013). **Bromalizarin** s. B. **33**, 1664. **Alizarinsulfosäuren** s. C. 1909 II, 244.

Von den mit Alizarin isomeren Dioxyanthrachinonen enthalten noch drei die OH-Gruppen in einem Benzolkern (*isonuclear*):

(1,3-)**Purpuroxanthin** aus Phtalsäureanhydrid und Resorcin, (1,4-)**Chinizarin,** aus Hydrochinon, (2,3-)**Hystazarin,** aus Brenzcatechin (B. **28**, 116);

besser werden sie aus ihren Aethern gewonnen, die durch Condensation der entsprechenden Dioxybenzolaether mit Phtalsäureanhydrid und $AlCl_3$ entstehen (A. **342**, 99). Chinizarin bildet sich auch bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure und salpetriger Säure auf Anthrachinon oder 1-Oxyanthrachinon, wobei als Zwischenproduct das Sulfat des 1-Oxy-4-diazoanthrachinons isolirt werden konnte, das beim höheren Erhitzen mit Schwefelsäure in Chinizarin und Stickstoff zerfällt (C. 1905 II, 184). Hystazarin wird bei längerem Erhitzen mit conc. Schwefelsäure zum Teil in Alizarin umgelagert (B. **35**, 1778); Derivate des Hystazarins s. B. **36**, 2936.

Die folgenden Dioxyanthrachinone, die die OH-Gruppen in verschiedenen Benzolkernen enthalten (*heteronuclear*), sind meist aus den entsprechenden Disulfosäuren durch Erhitzen mit Kalkmilch erhalten worden:

(1,5-)**Anthrarufin**, 1,6- und 1,7-**Dioxyanthrachinon**, (1,8-)**Chrysazin**, (2,7-) **Isoanthraflavinsäure**. (2,6-)**Anthraflavinsäure** entsteht neben 1,5- und 1,7-Dioxyanthrachinon durch Condensation von m-Oxybenzoësäure. Das Chrysazin (Derivate s. B. **36**, 2941) ist ferner aus seiner Tetranitroverbindung, der sog. **Chrysaminsäure** $C_{14}H_2(NO_2)_4(OH)_2O_2$, durch Reduction und Eliminirung der Amidgruppen erhalten worden. Die Chrysaminsäure wird durch Erwärmen von Aloë (S. 692) mit conc. SO_4H_2 gewonnen. Ueber die Spectra der Dioxyanthrachinone s. B. **19**, 2327.

Homologe Dioxyanthrachinone: **Dioxymethylanthrachinon** $C_{14}H_5(CH_3)O_2(OH)_2$ ist die **Chrysophansäure**, F. 196° (A. **284**, 193; C. 1905 II, 897), die sich in den Sennesblättern von *Cassia*arten und in der Rhabarberwurzel von *Rheum*arten neben Methylchrysophansäure findet (A. **309**, 32). Ein Reductionsproduct der Chrysophansäure ist das **Chrysarobin** $C_{15}H_{12}O_3$, *Dioxymethylanthron* (?), das im *Goa-* und *Araroba*pulver, einer Ausscheidung farbiger brasilianischer Hölzer, enthalten ist; es oxydirt sich leicht an der Luft und im Organismus wieder zu Chrysophansäure und dient officinell als Vesicans (B. **21**, 447). Durch Zinkstaub wird die Chrysophansäure zu β-Methylanthracen reducirt. Isomer mit Chrysophansäure ist das sog. **Methylalizarin**, F. 251°, das aus Methylanthrachinonsulfosäure gewonnen wird und sich dem Alizarin sehr ähnlich verhält. Durch Condensation von 1,3,5-Dioxybenzoësäure mit o- und m-Toluylsäure wurden verschiedene **Methylpurpuroxanthine** erhalten (B. **29**, R. 141). Durch Condensation von 5-Methylphtalsäure mit Brenzcatechin wurde neben einem Methylalizarin, F. 216°, hauptsächlich ein **Methylhystazarin** $(OH)_2[6,7]C_6H_2(CO)_2C_6H_3[2]CH_3$ erhalten (B. **33**, 1629). **Dimethylanthrarufin** $(CH_3)(OH)C_6H_2(CO)_2C_6H_2(CH_3)(OH)$ entsteht aus sym. Oxytoluylsäure mit Schwefelsäure (B. **22**, 3273).

c. Trioxyanthrachinone: Sie bilden sich aus Anthrachinondisulfosäuren (S. 681), sowie aus Mono- und Dioxyanthrachinonen durch schmelzendes Kali oder andere Oxydationsmittel.

Purpurin $C_6H_4(CO)_2C_6H[1,2,4](OH)_3 + H_2O$, F. 253° (wasserfrei), sublimirbar, findet sich neben Alizarin in der Krappwurzel. Es entsteht aus Alizarin und Chinizarin beim Erhitzen mit MnO_2 und Schwefelsäure auf 150°, ferner aus Tribromanthrachinon u. a. m. Purpurin löst sich in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Alkalien mit rein roter Farbe. Kalk- und Barytwasser fällen purpurrote Niederschläge. Auf Thonerdebeize erzeugt es schönes Scharlachrot.

Durch Erhitzen von Purpurin mit wässerigem Ammoniak auf 150° entsteht **Purpurinamid** $C_{14}H_5O_2(NH_2)(OH)_2$.

Isomer mit Purpurin sind **Anthragallol** (1,2,3), (Derivate s. C. 1901 II, 1071; 1902 II, 1119; 1903 I, 290; 1905 II, 333), ein Bestandteil des *Alizarin-*

brauns, **Anthra-** oder **Isopurpurin** (1,2,7) und **Flavopurpurin** (1,2,6) (B. **40**, 1048), welche in der Färberei und Druckerei technische Verwendung finden, ferner das **Oxychrysazin** (1,2,8), **Oxyanthrarufin** (1,2,5) (A. **349**, 215) und 1,4,8-**Trioxyanthrachinon** (C. 1905 II, 1142). Ueber die Constitutionsbestimmung dieser Substanzen durch Spaltung der genetisch mit ihnen verknüpften Disulfosäuren s. A. **280**, 1.

Homologe Trioxyanthrachinone: Ein Trioxymethylanthrachinon ist das **Emodin**, *Frangulaemodin* $(HO)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(OH)CH_3$, F. 250°, das neben Rhamnose durch Spaltung von *Frangulin*, aus der Rinde des Faulbeerbaumes, *Rhamnus frangula* (S. 692), sowie von *Polygonin* aus *Polygonum cuspidatum* (S. 690) mit alkoholischer Salzsäure gewonnen wird (B. **25**, R. 371) und sich in freiem Zustande in zahlreichen Rhabarberarten findet (A. **309**, 41). Ein isomeres Emodin, das **Aloëemodin**, F. 224°, findet sich neben dem *Barbaloïn* (S. 692), aus dem es durch Spaltung mit verdünnter Salzsäure entsteht, in zahlreichen Aloëarten (C. 1898 II, 211), sowie in den Sennesblättern (C. 1900 II, 871). Durch Oxydation mit Chromsäure geht es in eine Dioxyanthrachinoncarbonsäure, das sog. **Rheïn**, über, das auch aus dem chinesischen Rhabarber isolirt wurde (C. 1909 II, 622).. Ein mit dem Emodin isomeres Trioxymethylanthrachinon ist wahrscheinlich das aus dem *Morindin*, dem Glycosid aus *Morinda citrifolia*, durch Spaltung gewonnene **Morindon**, F. 272°.

d. Tetra- und Polyoxyanthrachinone sind durch Erhitzen der Oxyanthrachinone mit rauchender Schwefelsäure zweckmässig unter Zusatz von Borsäure gewonnen worden (vgl. S. 681 und J. pr. Ch. [2] **43**, 231; **44**, 103). So entsteht aus Alizarin **Chinalizarin**, *Alizarinbordeaux* $C_{14}H_4O_2$-1,2,5,8$(OH)_4$; es liefert durch Oxydation mit MnO_2 und Schwefelsäure unter Zwischenbildung von Anthradichinonen $(HO)_3C_6H(CO)_2C_6H_2O_2$ **Alizarinpentacyanin** $C_{14}H_3O_2(OH)_5$ einen blauen Beizenfarbstoff (B. **26**, R. 260; C. 1901 I, 1027). Zwei isomere Tetraoxyanthrachinone: **Anthrachryson** und **Rufiopin** entstehen aus sym. Dioxybenzoësäure (S. 329) und aus Opiansäure (S. 341). oder Protocatechusäure (S. 327) mit Schwefelsäure. Durch Erhitzen von Gallussäure mit Schwefelsäure (S. 321) entsteht **Rufigallussäure**, ein Hexaoxyanthrachinon $C_{14}H_2O_2$-1,2,3,5,6,7-$(OH)_6$, das sich in Alkalien mit blauer Farbe löst, chromgebeizte Stoffe braun färbt, und im Verein mit Anthrapurpurin als *Alizarin-* oder *Anthracenbraun* in den Handel kommt. Ein isomeres Hexaoxyanthrachinon ist das *Anthracenblau*, aus Dinitroanthrachinon mit rauchender Schwefelsäure gewonnen.

Anthrachinoncarbonsäuren: α- und β-**Anthrachinoncarbonsäure**, entstehen durch Oxydation der Anthracencarbonsäure, die α-Säure (F. 285°) auch durch Condensation von Benzoylphtalsäure und -isophtalsäure (B. **29**, R. 284), die β-Säure (F. 291°: A. **311**, 182) aus Methylanthracen oder Methylanthrachinon mit Chromsäure; das Amid der α-Säure giebt mit Brom und Alkali behandelt 1-Aminoanthrachinon (S. 679; B. **30**, 1115). **Trioxyanthrachinoncarbonsäure**, *Purpurincarbonsäure* $C_{14}H_4O_2(OH)_3CO_2H$ ist das sog. **Pseudopurpurin**, das sich in dem Rohpurpurin aus Krappwurzel findet, und beim Erhitzen in CO_2 und Purpurin zerfällt. Ueber synthetische Purpurincarbonsäuren s. C. 1894 II, 784.

Dianthrachinoyle. Man bezeichnet so diejenigen Verbindungen, in denen zwei Anthrachinonreste durch directe Bindung in α- oder β-Stellung mit einander verknüpft sind. Sie entstehen entweder analog dem Diphenyl (S. 528) 1. aus den Jodanthrachinonen durch Erhitzen mit Kupferpulver, 2. aus den Anthrachinondiazoniumsulfaten mit Essigsäureanhydrid und Kupferpulver (B. **40**, 1697; C. 1909 II, 1906), oder 3. analog der Anthrachinonsynthese aus den durch Erhitzen von Diphenyl und Phtalsäureanhydrid bei Gegenwart

von $AlCl_3$ entstehenden Diphenyldiphtaloylsäuren durch Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln (B. **44**, 1075):

$$C_6H_4\langle{}^{CO-}_{COOH}\rangle C_6H_4.C_6H_4\langle{}^{CO-}_{HOCO}\rangle C_6H_4 \rightarrow C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_3.C_6H_3\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_4.$$

1,1'-**Dianthrachinoyl**, braungelbe Nadeln, nach Bildungsweise 1 und 2; 2,2'-**Dianthrachinoyl**, F. 388°, nach 1, 2 und 3; 2,2'-**Dimethyl**-1,1'-**dianthrachinoyl**, F. 367°; 2,4-2'4'-**Tetramethyl**-1,1'-**dianthrachinoyl**, F. 297° (B. **43**, 512).

Die Dianthrachinoyle sind dadurch ausgezeichnet, dass sie leicht unter nochmaliger, innigerer Verschmelzung der Anthrachinonkerne in chinonartige Verbindungen mit hochcondensirten Ringsystemen umgewandelt werden können. So liefert das 1,1-Dianthrachinoyl bei der Reduction mit Kupfer- oder Nickelpulver und conc. Schwefelsäure das dem meso-Dianthron (S. 675) ähnlich gebaute meso-**Benzdianthron** (s. u.), stahlblaue, haematitartige Aggregate aus Xylol, das beim Erhitzen mit ACl_3 auf 140—145° unter Abspaltung von 2H und nochmaliger Verknüpfung zweier Benzolkerne in das meso-**Naphtodianthron** (s. u.), braune Nadeln, übergeht (B. **43**, 1734). Das 2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinoyl condensirt sich beim Erhitzen für sich auf 350—380°, oder besser durch Kochen mit conc. alkoholischer Kalilauge unter Abspaltung von $2H_2O$ zum **Pyranthron** (s. u.), rotbraune Nadeln, das im Bau dem Flavanthren (S. 679) ähnlich ist und zu diesem in gleichem Verhältnis steht, wie das Anthraflavon (S. 678) zum Indanthren (B. **43**, 346).

meso-Benzdianthron meso-Naphtodianthron Pyranthron.

Alle drei Verbindungen besitzen direct den Character von Küpenfarbstoffen, unter denen namentlich das Pyranthron unter dem Namen *Indanthrengoldorange* als hervorragend echter orangeroter Farbstoff von Bedeutung ist.

Benzanthrone. Erhitzt man Anthrachinon oder besser Anthron mit Glycerin und conc. Schwefelsäure auf 100—110°, so entsteht unter Angliederung eines neuen Benzolringes in 1,9-Stellung das sog. Benzanthron (B. **38**, 170):

$$\begin{matrix} C_6H_4.CH_2 \\ CO-C_6H_4 \end{matrix} + \begin{matrix} HOCH_2 \\ HOCH_2 \end{matrix}\rangle CHOH \xrightarrow[-4H]{-3H_2O} \begin{matrix} C_6H_4.C{=}CH \\ CO-C_6H_3.CH \end{matrix}\rangle CH.$$

Aus den Amidoanthrachinonen entstehen unter gleichzeitig verlaufender Bildung eines N-haltigen Ringes (vgl. Anthrachinolin S. 683) *Benzanthronchinoline.*

Benzanthron (Formel s. o.), hellgelbe Nadeln, F. 170°. 2-**Methyl**- und 2,4-**Dimethylbenzanthron**, F. 199° und 165°.

Beim Verschmelzen mit Aetzkali geben die Benzanthrone, mit Ausnahme der Oxy-, Nitro- und Amidobenzanthrone, unter Zusammenschluss zweier Molecüle dem Pyranthron ähnlich gebaute meist blaue bis violette, hervorragend echte Küpenfarbstoffe, die sog. *Violanthrene* und *Isoviolanthrene.* Hierher gehören das aus Benzanthron entstehende *Indanthrendunkelblau* sowie seine Isomeren und Substitutionsproducte: *Indanthrenviolett* und *Indanthrengrün.*

Naphtanthracen $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH[1]\\ CH[2]\end{matrix}\right\rbrace C_{10}H_6$, F. 141°, ist isomer mit Chrysen (S. 662); es entsteht aus seinem Chinon durch Erwärmen mit Zinkstaub und Ammoniak. **Naphtanthrachinon** $C_6H_4(CO)_2C_{10}H_6$, F. 168°, wird aus α-Naphtoyl-o-benzoësäure $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COOH\\ CO.C_{10}H_7\end{matrix}\right.$ (S. 671) in ähnlicher Weise gewonnen wie Anthrachinon aus Benzoylbenzoësäure. Das Naphtanthrachinon wird durch Schmelzen mit Kali in β-Naphtoësäure und Benzoësäure gespalten (B. **19**, 2209; **29**, 827; **33**, 446). **Phenanthroanthrachinon** $C_{14}H_8(CO)_2C_6H_4$, F. 234° s. C. 1908 I, 1223.

Naphtacen $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH-C-CH\\ CH-C-CH\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ oder $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH[2]\\ CH[3]\end{matrix}\right\rbrace C_{10}H_6$, F. 335°, ist isomer mit Naphtanthracen; es entsteht aus seinen sauerstoffhaltigen Derivaten Oxy- u. Dioxynaphtacenchinon durch Zinkstaubdestillation. **Dioxynaphtacenchinon,** *Isoaethindiphtalyl* $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(OH)-C-CO\\ C(OH)-C-CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$, F. 347°, rote Blättchen, wird aus Aethindiphtalyl (S. 609) $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ C\end{matrix}\right\rangle O\ \begin{matrix}HC=C\\ CH\end{matrix}\ O\left\langle\begin{matrix}\\ CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ durch Umlagerung mittelst Natriummethylat sowie durch Oxydation von Diketohydrinden (S. 620) mit Kaliumpersulfat erhalten; durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht **Naphtacendichinon** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.C.CO\\ CO\ C.CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$, F. 333°, welches ausserordentlich leicht in das Dioxynaphtacenchinon zurückgeht; durch Reduction des letzteren mit Phosphor und HJ-Säure entsteht **Dihydronaphtacen** $C_{18}H_{14}$, F. 207°, welches mit Chromsäure **Naphtacenchinon** $C_{10}H_6(CO)_2C_6H_4$, F. 294°, ein Isomeres des Naphtanthrachinons, liefert (B. **31**, 1272; **33**, 446). Durch Condensation von Phtalsäureanhydrid und α-Naphtol bez. α-Oxynaphtoyl-o-benzoësäure mit Borsäure und Schwefelsäure entsteht **Monoxynaphtacenchinon** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO[2]\\ CO[3]\end{matrix}\right\rbrace C_{10}H_5[1]OH$, F. 303°, welches durch Oxydation leicht in das obige Dioxynaphtacenchinon übergeht und durch Reduction ebenfalls in Naphtacen und Dihydronaphtacen überführbar ist (B. **36**, 547, 719, 2326).

Glycoside oder Glucoside und Pentoside.

Als Glycoside oder Glucoside bezeichnet man Pflanzenstoffe, die durch Einwirkung ungeformter Fermente, *Enzyme*, oder durch Säuren und Alkalien in Zuckerarten, meist Traubenzucker oder Glucose, und andere Verbindungen gespalten werden. Einige liefern bei der Spaltung Isodulcit oder Rhamnose, eine Pentose, sie werden als Pentoside (s. u.) zusammengestellt. Bei manchen Glycosiden ist die Natur des Zuckers noch nicht mit voller Sicherheit festgestellt. Die Glycoside und Pentoside sind daher als aetherartige Verbindungen der Zuckerarten aufzufassen. Viele von ihnen waren bei der Beschreibung ihrer Spaltungsproducte zu erwähnen, manche wurden synthetisch dargestellt.

Die einfachsten Glucoside lehrte E. Fischer durch Einwirkung von Salzsäure auf alkoholische Zuckerlösungen bereiten: sie sind früher (Bd. I) erwähnt worden. Eine zweite von Michael herrührende Methode zur künstlichen Darstellung von Glucosiden beruht auf der Wechselwirkung von Phenolen mit Acetochlor- oder -bromglucose (Bd. I) in alkalisch-alkoholischer Lösung.

1a. **Sinigrin,** *myronsaures Kalium,*

$C_{10}H_{18}NS_2O_{10}K = C_3H_5N{:}C\langle{}^{O.SO_3K}_{S.C_6H_{11}O_5} + H_2O$, F. 127° (wasserfrei 132°), findet sich im schwarzen Senfsamen, sowie auch in der Meerrettigwurzel von *Cochlearia armoracia.* Es krystallisirt aus Wasser in glänzenden Nadeln. Beim Kochen mit Barytwasser oder durch Einwirkung des in den Senfsamen enthaltenen Fermentes Myrosin wird es in d-Glucose, *Allylsenföl* und primäres Kaliumsulfat gespalten (B. **30**, 2322).

1b. **Sinalbin** $C_{30}H_{44}N_2S_2O_{16} = C\langle{}^{OSO_2.O.C_{16}H_{24}NO_5}_{SC_6H_{11}O_5 \;\; N.CH_2C_6H_4OH} + H_2O$ (?) findet sich im weissen Senfsamen. Es wird durch Myrosin zerlegt in: Glucose, Sinalbinsenföl oder p-Oxybenzylsenföl $SC{:}NCH_2C_6H_4[4]OH$ und Sinapinsulfat $C_{16}H_{24}NO_5.HSO_4$. Das Sinapin zerfällt leicht in Cholin (s. Bd. I) und Sinapinsäure oder *Oxydimethoxyzimmtsäure* $(CH_3O)_2[3,5](OH)[4]C_6H_2CH{:}CH.COOH$ (S. 414) (B. **30**, 2327).

Eine ähnliche Zusammensetzung wie das Sinalbin dürften auch die Glucoside verschiedener Kressearten wie *Tropäolum maius, Lepidium sativum, Nasturtium officinale* haben, welche bei der Spaltung statt Allylsenföl: *Benzyl-* und *Phenylaethylsenföl* (S. 279) liefern (B. **32**, 2335).

2. **Arbutin** $C_{12}H_{16}O_7$, F. 187° (wasserfrei), und **Methylarbutin** $C_{13}H_{18}O_7$, F. 176° (wasserfrei), finden sich in den Blättern der Bärentraube (*Arbutus uva ursi*). Durch Einwirkung von Kali und Jodmethyl geht Arbutin in Methylarbutin über. Durch Spaltung mit Emulsin oder verdünnten Säuren entstehen aus ihnen neben d-Glucose: Hydrochinon (S. 214) und Hydrochinonmethylaether (S. 215):

$$C_{12}H_{16}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_4(OH)_2.$$

3. **Salicin,** *Saligeninglucose* $C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4CH_2OH$, F. 201°, findet sich in den Rinden und Blättern von Weiden, wie *Salix helix,* und einigen Pappelarten. Es bildet kleine, glänzende, bitterschmeckende Krystalle, die sich leicht in heissem Wasser und Alkohol lösen. Durch Oxydation geht es in *Helicin* über, folglich ist das Saligenin mit der Glucose in dem Salicin durch Vermittlung des Phenolsauerstoffatoms gebunden. Durch die Enzyme *Ptyalin* und *Emulsin* wird das Salicin in Glucose und Saligenin (S. 307) gespalten:

$$C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4CH_2OH + H_2O = C_6H_{12}O_6 + HO.C_6H_4CH_2OH.$$

Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es ebenso gespalten, aber das Saligenin wird dabei zu Saliretin verharzt.

Geschichte: Das Salicin wurde 1830 von Leroux (A. chim. phys. [2] **44**, 296] und Buchner (Rep. f. Pharm. **29**, 411) fast gleichzeitig entdeckt. Seine Zusammensetzung und Natur wurde von Piria 1845 (A. **56**, 35) durch eine ausführliche Untersuchung aufgeklärt.

Populin, *Benzoylsalicin* $C_{13}H_{17}(C_7H_5O)O_7 + 2H_2O$ findet sich in der Rinde und den Blättern der Zitterpappel *Populus tremula.* Es bildet sich aus Salicin durch Einwirkung von Benzoësäureanhydrid oder Benzoylchlorid.

Helicin, *Salicylaldehydglucose* $C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4CHO$ entsteht aus Salicin durch Oxydation mit Salpetersäure und geht durch Reduction in Salicin über. Künstlich wurde es aus Acetochlorglucose mit Salicylaldehyd (S. 313) erhalten. Es wird wie Salicin durch Fermente oder verdünnte Säuren in Salicylaldehyd und Glucose gespalten.

Glucosecumaraldehyd $C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4.CH{:}CH.CHO$ und **Methylgluco-o-cumarketon** entstehen durch Condensation von Helicin mit Acetaldehyd und Aceton (B. **24**, 3180).

4. **Geïn** $C_{16}H_{22}O_7$ findet sich in der Wurzel des Benediktenkrauts *Geum urbanum*; es liefert bei der Spaltung Glucose und Eugenol (C. 1905 I, 1329).

5. **Gaultherin** $C_6H_{11}O_5O.C_6H_4COOCH_3 + H_2O$ findet sich in zahlreichen *Gaultheria-* und *Spiraea*arten, ferner in *Betula lenta* neben einem Enzym *Gaultherase*, durch das es in Glucose und Salicylsäuremethylester gespalten wird.

6. **Coniferin** $C_{16}H_{22}O_8 + 2H_2O$, $C_6H_{11}O_5O.C_6H_3(OCH_3).C_3H_4.OH$ findet sich im Cambialsaft der Coniferen, in den Spargelpflanzen und der Schwarzwurzel von *Scorzonera hispanica* (B. **25**, 3221). Es verwittert an der Luft und schmilzt wasserfrei bei 185°. Mit Phenol und Salzsäure befeuchtet wird es dunkelblau gefärbt. Durch Kochen mit Säuren oder Einwirkung von Emulsin wird es in d-Glucose und *Coniferylalkohol* $HO.C_6H_3(OCH_3)C_3H_4OH$ (S. 399) gespalten. Durch Oxydation mit Chromsäure geht das Coniferin in **Glucovanillin** $C_6H_{11}O_5.OC_6H_3(OCH_3).CHO$, F. 192°, das Glycosid des Vanillins, über, das durch Säuren oder Emulsin in Glucose und Vanillin zerfällt (B. **18**, 1595, 1657) und künstlich durch Umsetzung von Acetobromglucose mit Vanillinnatrium erhalten wurde (B. **42**, 1475). **Syringin**, *Methoxylconiferin* $C_{17}H_{24}O_9 + H_2O = C_6H_{11}O_5.O.C_6H_2(OCH_3)_2C_3H_4OH$, F. 191°, in der Rinde von *Syringa vulgaris* und *Ligustrum vulgare*, zeigt ähnliche Umwandlungen wie Coniferin.

7. **Phlorizin** $C_{21}H_{24}O_{10}$, F. 108°, findet sich in der Wurzelrinde verschiedener Fruchtbäume, daher der Name von φλοιός Rinde und ῥίζα Wurzel. Das Phloridzin ist mit den Pentosiden: *Naringin* und *Hesperidin* (S. 691) nahe verwandt. Es spaltet sich in Traubenzucker und Phloretin, das mit conc. Kalilauge in Phloroglucin (S. 217) und Phloretinsäure oder p-Hydrocumarsäure (S. 327) zerfällt:

$$C_{21}H_{24}O_{10} + H_2O = C_6H_{12}O_6 \text{ (Glucose)} + C_{15}H_{14}O_5 \text{ (Phloretin)}$$
$$C_{15}H_{14}O_5 + H_2O = C_6H_6O_3 \text{ (Phloroglucin)} + C_9H_{10}O_3 \text{ (Phloretinsäure)}.$$

Innerlich eingegeben erzeugt es starke Glucosurie.

8. **Aesculin** $C_{15}H_{16}O_9 + {}^1/_2H_2O$, F. 205° (wasserfrei), findet sich in der Rosskastanie, *Aesculus hippocastanum* und in der Wurzel des wilden Jasmins, *Gelsemium sempervirens*. Es wird durch Säuren oder Fermente in d-Glucose und Aesculetin oder 4,5-Dioxycumarin (S. 414) gespalten. Isomer mit Aesculin ist:

9. **Daphnin** $C_{15}H_{16}O_9 + 2H_2O$, F. 200°, aus der Rinde von *Daphne alpina*. Es wird in Glucose und Daphnetin oder 3,4-Dioxycumarin (S. 414) gespalten.

10. **Fraxin** $C_{16}H_{18}O_{10}$ findet sich in der Rinde der Esche, *Fraxinus excelsior*, und neben Aesculin in der Rinde der Rosskastanie. Es spaltet sich in Glucose und Fraxetin, den Monomethylaether eines Trioxycumarins (S. 414) (B. **27**, R. 130).

11. **Iridin** $C_{24}H_{26}O_{13}$, F. 208°, findet sich in der Veilchenwurzel, *Iris florentina*, vor. Durch verdünnte Schwefelsäure wird es in Traubenzucker und **Irigenin** $C_{18}H_{16}O_8$ gespalten.

Das Irigenin ist wahrscheinlich ein Polyoxyketon. Es spaltet sich mit concentrirter Alkalilauge in Ameisensäure, eine aromatische Oxysäure: Iridinsäure $C_{10}H_{12}O_6$, F. 118°, die durch CO_2-Abspaltung Iridol oder 3-Oxy-4,5-dimethoxy-1-methylbenzol, F. 57°, liefert, und Iretol $C_7H_8O_4$ oder Methoxyphloroglucin $(CH_3O)[1]C_6H_2[2,4,6](OH)_3$, F. 186° (S. 219) (B. **26**, 2010; **27**, R. 514).

12. **Ruberythrinsäure** $C_{26}H_{28}O_{14} = HO.C_{14}H_6O_2.O.C_{12}H_{14}O_3(OH)_7$, F. 158—260°, ist das Glucosid des Alizarins (S. 682); es findet sich in der

Krappwurzel von *Rubia tinctorum* und zerfällt mit verdünnter Salzsäure in Alizarin und Glucose (B. **20**, 2244). Auch das Purpurin ist in der Krappwurzel als Glucosid enthalten.

13. **Saponarin** $C_{21}H_{24}O_{12}$, findet sich im Seifenkraute *Saponaria officinalis*. Durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren zerfällt es in Glucose und *Vitexin* $C_{15}H_{14}O_7$; letzteres, wahrscheinlich ein Flavonabkömmling, liefert beim Kochen mit Kalilauge Phloroglucin und p-Oxyacetophenon (C. 1906 II, 1062).

14. **Digitalin** (*Digitalinum verum*, Kiliani) $C_{35}H_{56}O_{14}$ (?), ein amorphes Glucosid, ist der wirksame Bestandteil der Digitalisglucoside, die sich in den Samen von *Digitalis purpurea* und *lutea* finden. Es wird durch concentrirte Salzsäure gespalten in **Digitaligenin** $C_{23}H_{32}O_3$ oder $C_{22}H_{30}O_3$ (?), Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$ und **Digitalose** $C_7H_{14}O_5$. Seine therapeutische Wirkung besteht darin, dass es »weniger häufige, aber ergiebigere Zusammenziehungen des Herzens«[1]) verursacht. Der Hauptbestandteil der Digitalisglucoside ist das krystallisirte **Digitonin**, das mit wässerigalkoholischer Salzsäure in **Digitogenin**, Glucose und Galactose gespalten wird. Die empirischen Formeln dieser Substanzen lassen sich noch nicht mit Sicherheit aufstellen. Der Abbau des Digitogenins hat zu einer Reihe von Säuren geführt, deren Constitution noch nicht bekannt ist (B. **27**, R. 881; **28**, R. 1056; **31**, 2454; **32**, 2201; **37**, 1215; **43**, 3562). Aus den Blättern von *Digitalis purpurea* wird noch ein weiteres pharmazeutisch wirksames Glucosid gewonnen, das **Digitoxin** $C_{34}H_{54}O_{11}$, F. 145°, welches durch Salzsäure in **Digitoxose** $C_6H_{12}O_4$ (2 Mol.) und **Digitoxigenin** $C_{22}H_{32}O_4$ (?) gespalten wird. Neben dem Digitoxin findet sich in geringer Menge ein gelber Farbstoff, das sog. Digitoflavon $C_{15}H_{10}O_6$, welches in die Gruppe der *Flavone* (s. d.) gehört und mit dem *Luteolin* identisch ist (B. **32**, 2196, 1184; **34**, 3577).

15. **Saponine**[2]) nennt man eine Reihe amorpher Glucoside, die stark schäumende, seifenartige Lösungen liefern (daher der Name von *sapo* die Seife). Sie sind in der Natur weit verbreitet, schmecken intensiv bitter und zeigen stark giftige, haemolytische Wirkungen, die durch Zusatz von Cholesterin (Bd. I) aufgehoben werden (B. **42**, 238). Durch Spaltung mit Säuren liefern sie neben verschiedenen Zuckerarten, Galactose, d-Glucose, l-Arabinose, Sapogenin (B. **36**, 2722).

16. **Convolvulin** $C_{31}H_{50}O_{16}$ (?) aus der Jalapawurzel von *Ipomoea purga*, bildet eine gummiartige Masse, die stark purgirend wirkt. Als Spaltungsproducte treten neben Glucose, Rhamnose und *Rhodeose*, einer Methylpentose, d-**Methylaethylessigsäure** und eine **Oxypentadecylsäure** $C_2H_5CH(CH_3).CH(OH).C_9H_{18}.CO_2H$, F. 50°, auf. Die letztere giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure: Methylaethylessigsäure und eine mit der Sebacinsäure (s. Bd. I) isomere Säure $C_{10}H_{18}O_4$, F. 116° (B. **27**, R. 885; C. 1901 I, 1042; II, 425, 426).

17. **Jalapin**, *Scammonin* $C_{34}H_{56}O_{16}$, aus *Convolvulus orizabensis* und aus Scammoniumharz, giebt bei der Destillation: Essigsäure, Tiglinsäure und Palmitinsäure (B. **26**, R. 591; **27**, R. 736).

18. **Polygonin** $C_{21}H_{20}O_5$, F. 203°, ist ein Glycosid, welches aus der Wurzelrinde von *Polygonum cuspidatum* erhalten wird und bei der Spaltung mit alkohol. Salzsäure Emodin (S. 685) liefert (B. **29**, R. 86).

19. **Amygdalin**, *Mandelsäurenitrildiglucose* $C_{20}H_{27}NO_{11} = C_6H_5.CH(CN).O.C_{12}H_{21}O_{10}(+3H_2O)$, F. 215° (wasserfrei), findet sich in den bitteren Mandeln, in den Fruchtkernen vieler Prunusarten, also der Kirschen,

---

1) Binz, Grundzüge der Arzneimittellehre.
2) Kobert, Die Saponine, Stuttgart 1904.

Pfirsiche, Aprikosen u. s. w., sowie in den Kirschlorbeerblättern. Es bildet weisse, glänzende Blättchen, die sich leicht in Wasser und in heissem Alkohol lösen.

Geschichte: Das Amygdalin wurde 1830 von Robiquet und Boutron-Chalard (A. chim. phys. [2] **44**, 352) entdeckt; die Zusammensetzung und die Natur des Amygdalins wurde durch Liebig und Wöhler (A. **22**, 1) aufgeklärt.

Durch Kochen mit verdünnten Säuren oder beim Stehen mit Wasser und *Emulsin*, einem in den bitteren Mandeln enthaltenen Enzym, wird das Amygdalin in Glucose, *Bittermandelöl* und *Blausäure* zerlegt (S. 249). Durch Hefe wird aus dem Amygdalin nur ein Molecül Glucose abgespalten und so entsteht das **l-Mandelsäurenitrilglucosid** $C_6H_5CH(CN).O.C_6H_{11}O_5$, F. 148°, das durch Emulsin unter Zwischenbildung von d-Mandelsäurenitril in Benzaldehyd, Blausäure und d-Glucose zerfällt und beim Verseifen mit conc. HCl neben Glucose und Ammoniak l-Mandelsäure liefert (B. **28**, 1508).

Kocht man das Amygdalin mit Alkalien, so entsteht unter Ammoniakentwicklung: *Amygdalinsäure* $C_6H_5CH(CO_2H).O.C_{20}H_{28}O_{18}$, die in Verbindung mit Amygdalin das aus den Blättern von *Prunus Laurocerasus* isolirte **Laurocerasin** (amorphes Amygdalin) bildet (C. 1885, 570).

Beim Schütteln mit verdünntem Barytwasser wird Amygdalin in das isomere Isoamygdalin (C. 1905 I, 182) umgewandelt, das durch Hefe in Glucose und [d+l]-Mandelsäurenitrilglucosid oder **Prulaurasin**, F. 121°, gespalten wird (C. 1907 II, 1340). Letzteres ist aus den Blättern von *Prunus Laurocerasus* isolirt und giebt bei der Hydrolyse mit conc. HCl Glucose und [d+l]-Mandelsäure. Es ist isomer mit dem **Sambunigrin**, d-*Mandelsäurenitrilglucosid*, F. 151°, aus den Blättern von *Sambucus nigra*; dieses giebt beim Verseifen mit conc. HCl Glucose und d-Mandelsäure. Durch Behandeln mit verdünntem Barytwasser geht es ebenso wie das l-Mandelsäurenitrilglucosid unter Racemisirung in das Prulaurasin über (C. 1907 II, 69). Weitere Blausäure liefernde Glucoside sind **Durrhin, Linamarin** und **Vicianin.**

Pentoside, Rhamnoside. Die nachfolgenden Pentoside sind als aetherartige Verbindungen der Rhamnose $C_6H_{14}O_6 = C_6H_{12}O_5 + H_2O$ (s. Bd. I) oder des Isodulcits aufzufassen:

1. **Naringin** $C_{21}H_{26}O_{11} + 4H_2O$, F. 170° (wasserfrei), findet sich besonders in den Blüten und auch in anderen Teilen des auf Java vorkommenden Baumes *Citrus decumana.* Der Name des Pentosides ist von Naringi abgeleitet, das im Sanskrit Orange bedeutet. Durch verdünnte Säuren wird es in Rhamnose und das bei 230° schmelzende Naringenin (S. 601) gespalten, das mit conc. Kalilauge in Phloroglucin (S. 217) und p-Cumarsäure (S. 412) zerfällt (B. **20**, 296):

$$C_{21}H_{26}O_{11} = C_6H_{14}O_6 \text{ (Rhamnose)} + C_{15}H_{12}O_5 \text{ (Naringenin)}$$
$$C_{15}H_{12}O_5 + H_2O = C_6H_6O_3 \text{ (Phloroglucin)} + C_9H_8O_3 \text{ (p-Cumarsäure)}.$$

2. **Hesperidin** $C_{50}H_{60}O_{22}$ (?), F. 251°, ist in unreifen Orangen, Citronen u. a. enthalten. Es zerfällt beim Erhitzen in Glucose, Rhamnose und Hesperetin (S. 601). Durch Kalilauge wird das Hesperetin in Phloroglucin und Hesperetinsäure (Isoferulasäure, p-Methoxy-m-oxyzimmtsäure) (S. 413) zerlegt (B. **14**, 948; C. 1899 I, 118):

$$\underset{\text{Hesperidin}}{C_{50}H_{60}O_{27}} + 3H_2O = \underset{\text{Glucose}}{2C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{14}O_6} + \underset{\text{Hesperetin}}{2C_{16}H_{14}O_6}$$
$$C_{16}H_{14}O_6 + 2H_2O = C_6H_6O_3 \text{ (Phloroglucin)} + C_{10}H_{10}O_4 \text{ (Isoferulasäure)}.$$

3. **Quercitrin** $C_{21}H_{22}O_{12}$ findet sich in der Rinde von *Quercus tinctoria* und dient unter dem Namen Quercitron als gelber Farbstoff. Es spaltet sich in Rhamnose und Quercetin (s. d.), einen Phenylbenzopyron- oder *Flavon*-abkömmling (B. **26**, R. 234; **28**, 2303):

$$C_{21}H_{22}O_{12} + H_2O = C_6H_{14}O_6 \text{ (Rhamnose)} + C_{15}H_{10}O_7 \text{ (Quercetin)}.$$

4. **Frangulin** $C_{21}H_{20}O_9$, F. 286°, findet sich in der Faulbaumrinde von *Rhamnus frangula*. Bei der Verseifung mit alkoholischer Salzsäure treten Rhamnose und Emodin (S. 685) auf (B. **25**, R. 370):

$$C_{21}H_{20}O_9 + 2H_2O = C_6H_{14}O_6 \text{ (Rhamnose)} + C_{15}H_{10}O_5 \text{ (Emodin)}.$$

5. **Aloïn.** Eine Reihe anscheinend verschiedener Aloïne: Aloïn, Barbaloïn, Nataloïn, finden sich in der Aloë, dem eingetrockneten Saft verschiedener Aloëarten. Am besten untersucht ist das aus der Barbadosaloë isolirte **Barbaloïn** $C_{14}H_5O_2(OH)_2CH_2.O.C_6H_{11}O_4$ (?), gelbliche Nadeln (C. 1909 II, 622). Beim Erwärmen mit wässerig-alkoholischer Salzsäure wird es in eine Aldopentose (Osazon, F. 209°) und Aloëemodin (S. 685) gespalten und zeigt daher die gleichen Umwandlungen wie dieses (C. 1910 I, 104). Chromsäure oxydirt zum *Rheïn*, einer Dioxyanthrachinoncarbonsäure (S. 685); mit Salpetersäure entstehen **Chrysaminsäure** (S. 684) und die sog. **Aloëtinsäure,** wahrscheinlich ein Gemisch verschieden hoch nitrirter Aloëemodine.

Bitterstoffe.

Unter dem Namen Bitterstoffe fasste man verschiedene indifferente, bitter schmeckende Pflanzenstoffe zusammen, von denen viele schon ihre Stellung im System der organischen Chemie gefunden haben. Zu den nicht oder nicht völlig erforschten gehören:

Cantharidin $C_{10}H_{12}O_4$, F. 218°, sublimirt leicht, ist in den spanischen Fliegen und anderen Insecten vorhanden. Es schmeckt sehr bitter und zieht auf der Haut Blasen. Beim Erhitzen mit Alkalien löst es sich zu Salzen der **Cantharinsäure** $C_{10}H_{14}O_5$. Das Cantharidin ist wahrscheinlich eine Lactoncarbonsäure; durch Jodwasserstoff oder Chlorsulfonsäure wird es in die isomere beständigere **Cantharsäure** $C_{10}H_{12}O_4 = C_7H_{10}\begin{cases}[1]CH{-}COOH \\ [2]CO{>}O\end{cases}$ (?) umgewandelt, die mit Kalk destillirt *Cantharen* oder *Dihydro*-o-*xylol*(S. 432) giebt (M. **19**, 707).

Nahe verwandt mit dem Cantharidin scheint das **Anemonin** $C_{10}H_8O_4$, F. 150°, zu sein, welches ein krystallinischer Bestandteil der Extracte fast aller *Anemonen*- und *Ranunculaceen*-arten ist (M. **20**, 634).

Pikrotoxin $C_{30}H_{34}O_{13}$ findet sich in den Kokkelskörnern von *Menispermum cocculus*; es schmeckt sehr bitter und wirkt äusserst giftig, ähnlich dem Strychnin. Das Pikrotoxin ist ein Gemenge zweier Körper: des **Pikrotoxinins** $C_{15}H_{16}O_6 + H_2O$, F. 201°, und **Pikrotins** $C_{15}H_{18}O_7$, F. 249°, die sich am besten durch Bromiren in wässriger Lösung trennen lassen. Hierbei wird nur das Pikrotoxinin zu dem schwerlöslichen Brompikrotoxinin bromirt, das bei der Reduction Pikrotoxinin zurückbildet. Letzteres wirkt stark reducirend, enthält zwei Hydroxylgruppen und scheint ein Lacton zu sein (B. **31**, 2958).

Santonin $C_{15}H_{18}O_3$, F. 170°, $[\alpha]_D = -171{,}37°$, ist der wirksame Bestandteil des »Wurmsamens« von *Artemisia cina*. In Alkalien löst es sich unter Umwandlung in Salze der **Santoninsäure** $C_{15}H_{20}O_4$, welche bei 120° in Wasser und Santonin zerfällt. Durch Kochen der Santoninsäure mit Baryt entsteht die isomere **Santonsäure** $C_{15}H_{20}O_4$, F. 171°, welche bei der Oxydation eine Tetracarbonsäure liefert. Ueber die Constitution der letzteren s. B. **29**, R. 1119;

C. 1899 II, 995. Das Santonin ist ein Lacton, es steht zur Santoninsäure und Santonsäure in ähnlicher Beziehung wie Cumarin zur Cumarinsäure und Cumarsäure. Andererseits enthält das Santonin eine Ketongruppe: Phenylhydrazon, F. 220°, Oxim, F. 217° (B. **32**, 1412). Durch Reduction des Santonins mit Jodwasserstoffsäure oder mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht die rechtsdrehende **santonige Säure** $C_{15}H_{20}O_3$, F. 179°; die entsprechende linksdrehende Modification und die aus beiden entstehende [d+l]-santonige Säure sind ebenfalls bekannt. Die drei Säuren geben mit Kali geschmolzen Propionsäure, Dimethyl-β-naphtol und Wasserstoff. Darnach erscheint das Santonin als ein Abkömmling eines *Hexahydrodimethylnaphtalins* (B. **27**, 530; **28**, R. 392; **29**, R. 291, 296). Neben der santonigen Säure entsteht bei der Reduction des Santonins mit Zinn und Salzsäure ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{13}(CH_3)_2(C_2H_5)$, Kp. 248°, der vielleicht Dimethylaethyloctohydronaphtalin ist (B. **28**, R. 622). Durch Erwärmen mit Mineralsäuren unter verschiedenen Bedingungen wird das Santonin in verschiedene sogenannte **Desmotroposantonine** $C_{15}H_{18}O_3$ umgewandelt, die sich durch ihr optisches Drehungsvermögen von einander unterscheiden und vom Santonin durch das Ausbleiben der Ketonreaction und das Auftreten von Phenolreactionen abweichen Man nimmt daher hierbei, ähnlich der Umwandlung des Carvons in Carvacrol (S. 488), den Uebergang einer *Keton-* in die entsprechende *Phenol*form an (B. **31**, 3131; **36**, 1386, 2667). Andere Umwandlungen erleidet das Santonin unter Einwirkung des Sonnenlichtes: in essigsaurer Lösung entsteht die zweibasische sog. **Photosantonsäure** $C_{15}H_{22}O_5$ neben **Isophotosantonsäure,** einer Dioxyaldehydcarbonsäure; erstere geht unter Wasserverlust in Dehydrophotosantonsäure $C_{15}H_{20}O_4$ über, die durch Oxydation Dimethylphtalidcarbonsäure $O\langle{}^{C(CH_3)_2[2]}_{—CO[1]}\rangle C_6H_3[5]COOH$, durch Destillation ihres Ba-Salzes 1,5,2-Diaethylisopropylbenzol liefert (C. 1902 I, 1402). Aus diesen Daten sind folgende Formeln abgeleitet worden:

```
CH₂—C(CH₃)  C—CH₂—CH—O———\                CH═C(CH₃)-C  CH₂—CH-O————\
CO--C(CH₃)—C—CH₂—CH—CH(CH₃)/CO    →     C(OH):C(CH₃)-C—CH₂—CH—CH(CH₃)/CO
↓                Santonin          ↘                Desmotroposantonin
 CH₃.CH(CH₃).C═CH—CHOH                  HOCH₂.CH(CH₃).C═CH-CHOH
HOCO.CH(CH₃).C═CH—CHCH(CH₃)COOH          HOC.CH(CH₃).C═CH—CHCH(CH₃)COOH
         Photosantonsäure                        Isophotosantonsäure.
```

Artemisin $C_{15}H_{18}O_4$ aus den Samen von *Artemisia maritima* ist ein Lacton wie Santonin und dem letzteren nahe verwandt (vgl. B. **34**, 3717; C. 1905 I, 98).

Natürliche Farbstoffe[1]).

Die wichtigen natürlichen Farbstoffe: der *Indigo*, das *Alizarin* und seine Verwandten, die *Euxanthinsäure*, das *Gentisin* u. a. m. sind in das System der organischen Chemie eingereiht. Von den bisher noch nicht vollkommen erforschten natürlichen Farbstoffen seien die folgenden erwähnt:

Brasilin $C_{16}H_{14}O_5$ bildet den Farbstoff des Brasilien-, Fernambuk- oder Rotholzes von *Caesalpinia Brasiliensis*. Es krystallisirt mit $1^1/_2H_2O$ in weissen Nadeln, deren Lösung in Alkalien an der Luft Sauerstoff aufnimmt und sich lebhaft carminrot färbt. Säuren fällen aus dieser Lösung Brasileïn $C_{16}H_{12}O_5 + H_2O$, das auch durch Einwirkung von Jod auf Brasilin gebildet wird; es ist durch Reduction, zweckmässig über seine Acetylverbindung, wieder in

---

[1]) H. Rupe: „Die Chemie der natürlichen Farbstoffe".

Brasilin überführbar (vgl. B. **36**, 3951; M. **25**, 871). Brasileïn verhält sich also zum Brasilin wie Farbstoff zum Leukokörper. Das Brasilin bildet Mono-, Di-, Tri- und Tetraalkylaether (B. **27**, 524; R. 304; **29**, R. 219), das Brasileïn neben den normalen Di- und Trialkylaethern unter Anlagerung von einem Molecül H_2O Tri- und Tetraalkylbrasileïnol (C. 1908 II, 609). Bei der Destillation liefert Brasilin viel Resorcin. Leitet man durch die stark alkalische Lösung des Brasilins längere Zeit Luft hindurch, so entsteht eine Verbindung $C_9H_6O_4$ von wahrscheinlich folgender Constitution: $C_6H_3(OH)\begin{cases}[1]O-CH \\ [2]CO-\ddot{C}(OH)\end{cases}$, da ihr Dimethylaether durch Natriumalkoholat in Ameisensäure und Fisetoldimethylaether $C_6H_3[5](OCH_3)\begin{cases}[1]OH \\ [2]COCH_2(OCH_3)\end{cases}$, ein Spaltungsproduct des Fisetins (s. d.) zerlegt wird (B. **32**, 1024). Oxydirt man andrerseits das Trimethylbrasilin $C_{16}H_{10}O(OH)(OCH_3)_3$, F. 140° mit MnO_4K, so erhält man verschiedene Säuren, von denen die 5-Methoxyphenoxyessig-2-carbonsäure $(CH_3O)C_6H_3\langle^{OCH_2COOH}_{COOH}$, die 4,5-Dimethoxyphenylessig-2-carbonsäure $(CH_3O)_2C_6H_2\langle^{CH_2CO_2H}_{CO_2H}$ und m-Hemipinsäure $(CH_3O)_2C_6H_2(COOH)_2$ (S. 348), ferner die Brasilsäure $(CH_3O)C_6H_3\langle^{O-CH_2}_{CO.\dot{C}(OH).CH_2COOH}$ und die Brasilinsäure $(CH_3O)C_6H_3\langle^{O.CH_2CO_2H}_{CO.C_6H_2(OCH_3)_2CO_2H}$ hervorzuheben sind. Letztere Säure entsteht auch durch Condensation von m-Hemipinsäureanhydrid mit m-Methoxyphenoxyessigester mittelst $AlCl_3$; ebenso ist die aus der Brasilsäure durch Abspaltung von Wasser entstehende Anhydrobrasilsäure $C_{12}H_{10}O_5$ auf synthetischem Wege dargestellt worden (C. 1908 I, 1698). Oxydirt man Trimethylbrasilin mit Chromsäure, so erhält man ein Keton, das Trimethylbrasilon $C_{19}H_{18}O_6$, das durch Salpetersäure in Nitrohydroxydihydrotrimethylbrasilon $C_{19}H_{19}O_7(NO_2)$ umgewandelt wird, welch letzteres durch Alkali in Methoxysalicylsäure $(CH_3O)C_6H_3(OH)COOH$ und Nitrohomoveratrol $NO_2C_6H_2(CH_3)(OCH_3)_2$ spaltbar ist. Das Trimethylbrasilon geht leicht unter Abspaltung von H_2O in Trimethyldehydrobrasilon $C_{19}H_{16}O_5$ über, das sich vollkommen wie ein Derivat des β-Naphtols verhält: mit Diazoniumlösungen kuppelt es zu Azofarbstoffen, mit NO_3H entsteht eine Nitroverbindung, aus der durch aufeinanderfolgende Reduction und Oxydation ein dem β-Naphtochinon entsprechendes o-Chinon, das Trimethoxy-α-brasanchinon $C_{19}H_{14}O_6$ erhalten wird (C. 1909 I, 1569). Durch Behandlung mit HJ-Säure oder mit conc. Schwefelsäure wird das Trimethylbrasilon isomerisirt und scheint dabei in Derivate des β,β-Phenylennaphtylenoxyds (*Brasan*) überzugehen (C. 1902 II, 746; **35**, 1609; **36**, 2193; **37**, 631; M. **23**, 165).

Hämatoxylin $C_{16}H_{14}O_6+3H_2O$ findet sich im *Campeche*- oder *Blauholz*, dem Kernholz von *Haematoxylon campechianum*. Es bildet gelbliche Krystalle, schmeckt süss und löst sich in Alkalien mit violettblauer Farbe. Die Bedeutung der Blauholzfärbung beruht auf der Erzeugung blauschwarzer Nüancen mittelst Eisen- und Chromlacke. Durch Destillation oder Schmelzen mit Kali entsteht aus Hämatoxylin Pyrogallussäure (B. **36**, 1561). Beim Stehen der ammoniakalischen Lösung an der Luft bildet es **Hämateïnammoniak** $C_{16}H_{11}(NH_4)O_6$, aus dem durch Essigsäure das freie **Hämateïn** $C_{16}H_{12}O_6$ (bei 120°) als rotbrauner, nach dem Trocknen metallglänzender Körper abgeschieden wird (A. **216**, 236). Hämatoxylin bildet Pentaalkyl- und Pentaacetylaether. Bei der Oxydation des Tetramethylhämatoxylins mit MnO_4K

erhält man analoge Säuren wie bei der Oxydation des Trimethylbrasilins, u. a. Dimethoxyphenoxyessig-o-carbonsäure $(CH_3O)_2C_6H_2\begin{cases}[1]OCH_2COOH\\ [2]COOH\end{cases}$, Metahemipinsäure und die der Brasilinsäure (s. oben) entsprechende Hämatoxylinsäure. — Ebenso giebt Tetramethylhämatoxylin bei der Oxydation mit CrO_3 das dem Trimethylbrasilon entsprechende Tetramethylhämatoxylon, das ganz analoge Abbauproducte liefert wie jenes (C. 1902 II, 750; B. **36**, 2202). Hämatoxylin unterscheidet sich daher von dem Brasilin nur durch Eintritt einer HO-Gruppe in einen Benzolkern. Aus den bisher festgestellten Daten hat W. H. Perkin für das Brasilin und Hämatoxylin vorläufig folgende Formeln gefolgert:

$$HO[5]C_6H_3\begin{cases}[1]O.CH_2.C(OH).CH_2[1]\\ [2]\text{———}\dot{C}H\text{———}[2]\end{cases}C_6H_2[4,5](OH)_2$$

Brasilin.

$$(HO)_2[5,6]C_6H_2\begin{cases}[1]O.CH_2.C(OH).CH_2[1]\\ [2]\text{———}\dot{C}H\text{———}[2]\end{cases}C_6H_2[4,5](OH)_2$$

Hämatoxylin.

Carthamin $C_{25}H_{24}O_{12}$ (?), in den *Saflor*blättern von *Carthamus tinctorius* enthalten, wird aus der Lösung in Soda durch Essigsäure als dunkelrotes, nach dem Trocknen metallglänzendes Pulver gefällt. Löst sich in Alkohol und Alkalien mit schön roter Farbe. Mit Kalihydrat geschmolzen bildet es Paraoxybenzoësäure (A. **136**, 117), beim Kochen mit verdünnter Kalilauge p-Cumarsäure und p-Oxybenzaldehyd (C. 1910 II, 805).

Curcumin $C_{21}H_{20}O_6 = [CH_3O[3]OH[4]C_6H_3CH{:}CH.CO]_2CH_2$ (?), F. 183°, der Farbstoff der Curcumawurzel von *Curcuma longa* und *viridiflora*, krystallisirt in orangegelben Prismen und löst sich in Alkalien zu braunroten Salzen. Es liefert einen Dimethylaether $C_{21}H_{18}O_4(OCH_3)_2$, F. 137°, und eine Diacetylverbindung $C_{21}H_{18}O_6(C_2H_3O)_2$ (C. 1911 I, 652). Mit Hydroxylamin entsteht je nach den Bedingungen ein Oxim $C_{21}H_{21}O_6N$, F. 162°, oder ein Isoxazolabkömmling $C_{21}H_{19}O_5N$, F. 173°. Beim Erhitzen mit Kalilauge bildet es Ferulasäure (B. **43**, 2163).

Flechtenstoffe (J. pr. Ch. [2] **58**, 465; A. **306**, 282; **310**, 230). Vgl. *Orseille*, *Lacmus* (S. 213), *Vulpinsäure* (S. 609). Von den zahlreichen in den Flechten enthaltenen Stoffen ist neuerdings die **Usninsäure** $C_{18}H_{16}O_7$, welche in *Usnea* und vielen anderen Arten vorkommt, näher untersucht worden. Die Säure ist optisch activ und findet sich natürlich in den antipodischen Formen, $[\alpha]_D = \pm 49{,}5°$, F. 203°, und in der racemischen Form, F. 192°. Sie liefert ein Oxim, ein Oximanhydrid und ein Semicarbazon, ist daher wahrscheinlich eine Ketonsäure. Bei der Oxydation wird sie leicht völlig verbrannt zu CO_2, Oxalsäure und Essigsäure: sie enthält daher keinen aromatischen Kern; durch vorsichtige Oxydation mit MnO_4K erhält man die zweibasische Usnonsäure $C_{18}H_{16}O_8$. Beim Erhitzen mit Alkoholen auf 150° giebt die Usninsäure unter Abspaltung von CO_2 und Aufnahme von H_2O die ebenfalls zweibasische Decarbousninsäure $C_{17}H_{18}O_6$. Constitutionsformeln s. A. **310**, 281; **324**, 139.

Carminsäure $C_{22}H_{22}O_{13}$ findet sich in der Cochenille, den getrockneten ungeflügelten Weibchen einer Schildlaus: *Coccus cacti coccinelliferi*, einem auf verschiedenen Cactusarten heimischen Insecte. In Wasser und Alkohol lösliche purpurrote Masse, die aus Essigsäure in roten Nadeln krystallisirt und mit Alkalien rote Salze bildet. Die Cochenille wird in der Wollfärberei zur Erzeugung scharlachroter Färbungen benutzt, eine Verwendung, die seit der Entdeckung der roten Azofarbstoffe, wie *Biebricher Scharlach* und

anderer, sehr zurückgegangen ist. Die Constitution der Carminsäure ist noch nicht vollkommen aufgeklärt (B. **42**, 1611). Durch Kaliumpermanganat wird sie zu einer Methyltrioxy-α-naphtochinoncarbonsäure $C_{12}H_{18}O_7$ oxydirt, die in ihrem Verhalten dem Isonaphtazarin (S. 644) sehr ähnlich ist und daher als **Carminazarin** bezeichnet wird. Es liefert gleich diesem durch Oxydation mit Salpetersäure ein Tetraketon, das **Carminazarinchinon** $C_{12}H_6O_7 + 2H_2O$ und wird in alkalischer Lösung durch den Luftsauerstoff in eine Kresotinglyoxyldicarbonsäure $C_{11}H_8O_8 + 2H_2O$ übergeführt, die beim Erwärmen mit conc. SO_4H_2 in CO und die sog. **Cochenillesäure** $C_{10}H_8O_7$ zerfällt. Letztere Säure, die zuerst durch directe Oxydation der Carminsäure mit Kaliumpersulfat erhalten wurde, ist sehr wahrscheinlich eine m-Kresol-4,5,6-tricarbonsäure, da sie beim Erhitzen mit Wasser: Oxyuvitinsäure (α-Coccinsäure) und 1,3,5-Kresotinsäure, beim Erhitzen für sich Oxymethyl-o-phtalsäure liefert (B. **30**, 1731). Durch Kochen mit Salpetersäure wird die Carminsäure in **Nitrococcussäure** oder sym.-Trinitrokresotinsäure (S. 325) übergeführt. Folgende Formelbilder veranschaulichen diesen Abbau der Carminsäure:

Nitrococcussre ← Carminsäure → Carminazarin → Kresotinglyoxyldicarbonsäure → Cochenillesre.

Die Einwirkung von Brom auf Carminsäure verläuft in mehreren Phasen. Zunächst entsteht ein Dibromhydrobromid $C_{22}H_{20}Br_2O_{13}.HBr$, das beim Erwärmen leicht HBr und CO_2 abspaltet und in Decarboxydibromcarminsäure $C_{21}H_{20}Br_2O_{11}$ übergeht. Durch energische Einwirkung von Brom erhält man verschiedene sog. *Bromcarmine*: α-**Bromcarmin**, ein Abkömmling des Diketohydrindens $HO(CH_3)C_6Br_2<^{CO}_{CO}>CBr_2$, das beim Erwärmen mit Sodalösung in Bromoform und Dibromoxymethylphtalsäure zerfällt, und β-**Bromcarmin** $C_{11}H_5Br_3O_4$, wahrscheinlich ein α-Naphtochinonderivat (B. **43**, 1363). Bei der Methylirung der Carminsäure entstehen je nach den Bedingungen verschiedene Methylderivate bis zum Carminsäurehexamethylaether $C_{22}H_{16}(CH_3)_6O_{13}$ (B. **42**, 1922). Mit der Carminsäure nahe verwandt ist die

Kermessäure $C_{18}H_{12}O_9$, rote Nadeln, F. 250° u. Z., aus der Kermesschildlaus *Lecanium ilicis*; durch Oxydation mit NO_3H entsteht ebenfalls Nitrococcussäure. Ihr Dimethylaether liefert mit MnO_4K Methylcochenillesäuremethylester neben dem Dimethylaether der Kresotinglyoxyldicarbonsäure (B. **43**, 1387). Vgl. auch die ähnlich gebaute **Laccainsäure** $C_{16}H_{12}O_8$ B. **29**, 1285.

III. Heterocyclische Verbindungen.

Die im vorhergehenden Hauptabschnitt behandelten carbocyclischen Substanzen gehören der Klasse der isocyclischen Verbindungen an, welche Ringe aus Atomen eines und desselben Elementes enthalten. Zur Bildung derartiger Ringe scheinen nur wenige Elemente befähigt

zu sein[1]). Dagegen sind in grosser Anzahl und Mannigfaltigkeit Substanzen bekannt, denen aus Atomen verschiedener Elemente gebildete Ringskelette zu Grunde liegen. Man fasst diese Substanzen unter der Bezeichnung »*heterocyclische Verbindungen*« zusammen. Es sind unter diesen Begriff der heterocyclischen Verbindungen jedenfalls auch eine Reihe rein anorganischer Körper zu rechnen[2]). Wir betrachten jedoch hier nur die »organisch-anorganischen«, d. h. diejenigen Ringsysteme, deren Glieder durch Kohlenstoff im Verein mit anderen Elementen gebildet werden; unter den letzteren sind die wichtigsten der Sauerstoff, der Schwefel und vor allem der Stickstoff. Den Schwefel vermag in manchen Fällen das Selen zu vertreten. Auch sind einige Substanzen bekannt, in denen Phosphor mit C-Atomen einen Ring gebildet hat; im Diphenylenjodoniumjodid (S. 530) endlich ist ein dreiwertiges Jodatom an der Bildung eines Ringes beteiligt[3]). Vom Standpunkt der organischen Chemie betrachten wir als Grundelement dieser Ringe den Kohlenstoff und bezeichnen demgemäss die nicht durch C-Atome gebildeten Glieder als Heteroatome und unterscheiden mono-, di-, tri-, tetra- u. s. w. heteroatomige Ringe, je nachdem an deren Bildung ein, zwei, drei, vier oder mehr Heteroatome teilgenommen haben. Um die Zahl der Atome zum Ausdruck zu bringen, welche im Ganzen den Ring bilden, spricht man von *drei-, vier-, fünf-, sechs und mehrgliedrigen Ringen.*

Viele heterocyclische Verbindungen sind bereits in den vorhergehenden Kapiteln abgehandelt worden, z. B. die *polymeren Modificationen der Aldehyde* wie Trioxymethylen und Paraldehyd, die *cyclischen Aether der Glycole und Thioglycole*, wie Aethylenoxyd, Diaethylendioxyd, Diaethylendisulfid, die *cyclischen Alkylenimide*, wie Tetramethylenimid oder Pyrrolidin, Diaethylendiimid oder Piperazin, die *cyclischen Ester von Oxy- und Amidosäuren*, wie Lactide, Lactone, Lactame, die *cyclischen Derivate zweibasischer Carbonsäuren*, wie Anhydride, Imide, Alkylenester, Alkylenamide u. a. m. (vgl. Register Bd. I: Ringförmige Verbindungen). Diese Körper schlossen sich, wie schon aus ihren Benennungen hervorgeht, zwanglos an bekannte Körperklassen mit offenen Ketten an; sie können mit Leichtigkeit aus Substanzen mit offenen Ketten gewonnen und im allgemeinen ebenso leicht in solche wieder zurückgeführt werden. Im folgenden sind dagegen eine Reihe von heterocyclischen Verbindungen beschrieben, welche ein abweichendes Verhalten insofern zeigen, als die ihnen zu Grunde liegenden Ringe sich meist nicht mehr auf einfache Weise aufspalten lassen. Derartige Ringe sind vielmehr Kerne, an die sich Abkömmlinge anschliessen, die zu dem Grundkörper in ähnlichen

---

[1]) Neben dem Kohlenstoff hauptsächlich der Stickstoff; die allotropischen Modificationen mancher Elemente werden vielleicht durch Bildung isocyclischer Ringe hervorgerufen, so die des Sauerstoffs im Ozon O_3, die des Schwefels mit dem Moleculargewicht S_8 u. a. m.

[2]) vgl. Bischoff: Handbuch der Stereochemie S. 641.

[3]) Schliesslich sind in den Salzen von Dicarbonsäuren, Sulfocarbonsäuren, Disulfosäuren, Glycolen, zweiwertigen Phenolen u. a. m. mit zwei- und mehrwertigen Metallen auch Ringe vorhanden, in denen Glieder durch Metallatome gebildet werden.

Beziehungen stehen, wie die aromatischen Substanzen zum Benzol. Meist enthalten solche Ringe, wie das Benzol, mehrere ungesättigte Bindungen.

Man hat daher angenommen, dass in diesen Ringen wie beim Benzol eine besondere Bindungsweise, »potentielle Valenzen« (vgl. S. 42 und B. **24**, 1761) vorhanden sind, welche die Beständigkeit verursachen. Werden die potentiellen Valenzen durch Addition von Wasserstoff oder dergl. gelöst, so entstehen gesättigte Substanzen mit »alicyclischem Character« (vgl. S. 2), die bezüglich ihrer Spaltbarkeit meist das gleiche Verhalten, wie die im Anschluss an die aliphatischen Verbindungen behandelten heterocyclischen Substanzen zeigen. Diese grundsätzliche Unterscheidung zwischen den beiden geschilderten Arten von Ringen trifft jedoch nicht in allen Fällen zu. Unter den Lactonen und zweibasischen Säureanhydriden und -imiden haben wir Verbindungen kennen gelernt, die der Aufspaltung durch H_2O-Aufnahme oder dergl. einen erheblichen Widerstand entgegensetzen; auf der anderen Seite lassen sich manche Substanzen, in denen man *potentielle* Bindungen annimmt, durch gewisse Reagentien sehr leicht aufspalten, so das Pyrrol durch Hydroxylamin zu Succinaldehyddioxim, das Glyoxalin durch Benzoylchlorid und Natron zu Dibenzoyldiamidoaethylen u. a. m.

Am beständigsten sind, wie unter den Kohlenstoffringen, auch unter den heterocyclischen Ringen die fünf- und sechsgliedrigen, von denen sich weitaus die meisten und wichtigsten der in diesem Abschnitt zu behandelnden Verbindungen ableiten. Die Neigung zur Bildung der sechsgliedrigen Ringe spricht sich auch in den Vorgängen der *Polymerisation* aus: Der Formaldehyd bildet durch Zusammentritt dreier Molecüle das sechsgliedrige Trioxymethylen, der Acetaldehyd den sechsgliedrigen Paraldehyd, die Cyanverbindungen polymerisiren sich zu Derivaten eines sechsgliedrigen Ringes aus 3 C- und 3 N-Atomen u. s. f. (vgl. auch aromatische Polymerisation S. 44). Drei- und viergliedrige Ringe bilden sich meist nur schwierig und werden leicht gesprengt (S. 2). Ebenso sind die wenigen bekannten siebengliedrigen Ringe unbeständig. Vereinzelt sind auch Verbindungen bekannt geworden, in denen heterocyclische Ringe von 8 und mehr Gliedern anzunehmen sind.

Eine Betrachtungsweise nach Art der A. v. Baeyer'schen Spannungstheorie (S. 3), ist durch die verschiedenartige Natur der jeweilig in den Ring eintretenden Heteroatome erschwert. Gewisse Tatsachen können allerdings zu Vorstellungen über die räumlichen Beziehungen mancher Heteroatome führen. Das Thiophen, dessen Ring aus vier CH-Gruppen und einem S-Atom besteht, gleicht in hohem Maasse dem durch sechs CH-Gruppen gebildeten Benzol, das Thiazol, das aus drei CH-Gruppen, einem N- und einem S-Atom zusammengesetzt ist, gleicht ebenso dem Pyridin, welches fünf CH-Gruppen und ein N-Atom enthält, es scheint demnach, dass ein Schwefelatom die zweiwertige Gruppe —CH=CH— im Ring zu vertreten vermag:

CH CH CH CH CH CH	CH — S CH CH CH	CH CH CH CH CH N	CH — S CH CH N
Benzol	Thiophen	Pyridin	Thiazol.

Ferner ist es eine fast durchgängige Regel, dass ein N-Atom eine Methingruppe im Ring ohne wesentliche Lockerung der Ringbindung ersetzt. Denkt man sich eine Methingruppe des Benzols durch N ersetzt, so kommt man zum Pyridin, welches jenem an Ringfestigkeit kaum nachsteht; lässt man die Methingruppen des Pyrrols nach einander durch 1, 2 und 3 N-Atome vertreten, so erhält man ebenfalls eine Reihe von Verbindungen ähnlicher Ringfestigkeit:

CH=CH>NH CH=CH	CH=N>NH CH=CH	CH=N>NH N=CH	CH=N>NH N—N
Pyrrol	Pyrazol	Triazol	Tetrazol.

Eine allgemeine Uebersicht über die zahlreichen heterocyclischen Ringsysteme kann man von zwei Gesichtspunkten aus gewinnen. Man gelangt zu *homologen Reihen*, indem man die Ringe mit gleichen Heteroatomen nach wachsender Zahl der C-Glieder zusammenstellt. Es ergeben sich so folgende Reihen von Ringen:

Gruppirung heterocyclischer Ringsysteme nach homologen Reihen.

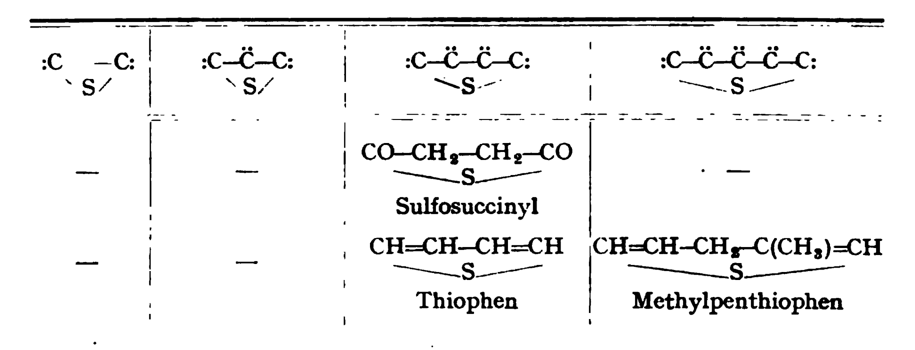
a) Mit einem O-Glied:

:C C: \O/	:C—C̈—C: \O/	:C—C̈—C̈—C: \O/	:C—C̈—C̈—C̈—C: \O/
$H_2C—CH_2$ \O/ Aethylen-oxyd	$H_2C—CH_2—CH_2$ \O/ Trimethylenoxyd	$H_2C—CH_2—CH_2—CH_2$ \O/ Tetramethylenoxyd	$H_2C—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2$ \O/ Pentamethylenoxyd
—	—	$H_2C—CH_2—CH_2—CO$ \O/ Butyrolacton	$H_2C—CH_2—CH_2—CH_2—CO$ \O/ Valerolacton
—	—	$OC—CH_2—CH_2—CO$ \O/ Bernsteinsreanhydrid	$OC—CH_2—CH_2—CH_2—CO$ \O/ Glutarsäureanhydrid
—	—	HC=CH—CH=CH \O/ Furfuran	HC=CH—CO—CH=CH \O/ Pyron

b) Mit einem S-Glied:

:C—C: \S/	:C—C̈—C: \S/	:C—C̈—C̈—C: \S/	:C—C̈—C̈—C̈—C: \S/
$H_2C—CH_2$ \S/ [Aethylen-sulfid]	$H_2C—CH_2—CH_2$ \S/ [Trimethylen-sulfid]	$H_2C—CH_2—CH_2—CH_2$ \S/ Tetramethylensulfid	$H_2C—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2$ \S/ Pentamethylensulfid

b) Mit einem S-Glied:



:C —C: S	:C—C̈—C: S	:C—C̈—C̈—C: S	:C—C̈—C̈—C̈—C: S
—	—	CO—CH_2—CH_2—CO, S Sulfosuccinyl	—
—	—	CH=CH—CH=CH, S Thiophen	CH=CH—CH_2—C(CH_3)=CH, S Methylpenthiophen

c) Mit einem N-Glied:

:C C: N	:C—C̈—C: N	:C—C̈—C̈—C: N	:C—C̈—C̈—C̈—C: N
CH_2—CH_2, NH Aethylen-imid	CH_2—CH_2—CH_2, NH Trimethylenimid	CH_2—CH_2—CH_2—CH_2, NH Tetramethylenimid Pyrrolidin	CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2, NH Pentamethylenimid Piperidin
—	—	CH_2—CH_2—CH_2—CO, NH Butyrolactam	CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CO, NH Valerolactam
OC—CO, NH Oxal-imid (?)	OC—CH_2—CO, NH Malonimid (C. 1898 II, 858)	OC—CH_2—CH_2—CO, NH Succinimid	OC—CH_2—CH_2—CH_2—CO, NH Glutarimid
—		CH=CH—CH=CH, NH Pyrrol	CH—CH=CH—CH=CH, N Pyridin

Bei den Ringen mit 2 Heteroatomen tritt schon eine Complication ein durch Isomerieen, welche durch die verschiedene Stellung der Heteroatome zu einander verursacht werden, z. B.:

Ringe mit 2 N-Gliedern:

:C<(N., N.)	:C—N., :C—N.	:C<(C̈—N., C—N.)	:C—C̈—N., :C—C—N.
Hydraziverbindgn. Diazomethan	Dimethylazi-aethan	Pyrazolgruppe	Pyridazingruppe

Ringe mit 2 N-Gliedern:

—	.N—C: :C—N. Aethylidenharnst., Dicyanverbindgn.	C—N. :C N—C: Glyoxalingruppe, cycl. Harnstoffe	:C—N—C: :C—C—N. Pyrimidingruppe cycl. Harnstoffe
—	—	—	:C—N—C: :C—N—C: Pyrazingruppe Diaethylendiimid

Ringe mit einem O- und einem N-Glied:

:C<O N. β-Benzaldoxim- aether	:C—O :C—N. Betaïne	C—O :C C—N. Isoxazolgruppe	:C—C—O :C—C—N. Orthoxazingruppe
—	—	O—C: :C C—N. Oxazolgruppe	:C—O—C: :C—C—N. Metoxazingruppe Pentoxazoline
—	—	—	C—O—C C—N—C Paroxazingruppe

In den Reihen der Ringe mit drei und mehr Heteroatomen fallen naturgemäss die 3- und 4-gliedrigen Systeme aus, auch tritt die Verzweigung der Reihen durch Stellungsisomerieen der Heteroatome in noch höherem Maasse hervor, so dass die Beziehungen der Homologie häufig verdunkelt sind. Selbst bei den monoheteroatomigen Ringen tritt übrigens die Homologie meist nur bei den gesättigten (alicyclischen) Ringsystemen hervor, während die wichtigeren ungesättigten Systeme mit mehr aromatischem Character (s. o.) zum Teil sehr verschiedenes Verhalten zeigen; z. B. kommt in der homologen Reihe mit einem N-Glied die Gruppe des fünfgliedrigen Pyrrols neben die des sechsgliedrigen Pyridins zu stehen, obgleich die Vertreter dieser beiden Gruppen grosse Verschiedenheiten in ihrem Verhalten zeigen.

Zweckmässiger erweist sich daher eine Gruppirung der Ringsysteme nach der Zahl ihrer Ringglieder, wodurch sich im Allgemeinen nur Systeme annähernd gleicher Ringfestigkeit, die daher meist auch ähnliche Derivate bilden, nebeneinander reihen. Demnach schliessen sich an die Gruppe der Ringe mit 3 Gliedern die Gruppen der vier-, der fünf-, der sechs- und der mehrgliedrigen Ringe an. Jede dieser Gruppen zerfällt in Unterabteilungen nach der Zahl der Heteroatome, so dass z. B. in der Gruppe der fünfgliedrigen heterocyclischen Ringe zunächst die monoheteroatomigen, darauf die di-, tri- und tetraheteroatomigen Systeme abgehandelt werden. Man kann dies als Gruppirung nach *isologen Reihen* bezeichnen:

Gruppirung heterocyclischer Ringsysteme nach isologen Reihen.

Dreigliedrige heterocyclische Substanzen:

:C——C: \O/ Aethylenoxyd	:C——C: \S/ [Aethylensulfid] vgl. J. pr. Ch. [2] **56**. 445	:C——C: \N/ Aethylenimid Oxalimid
:C——N. \O/ β-Benzaldoximaether Nitriloxyde	:C——N. \S/ Thialdolanilin (S. 93)	:C——N. \N/ Diazomethan Hydraziverbindungen.

Viergliedrige heterocyclische Substanzen:

:C—C̈—C: \O/ Trimethylenoxyd	:C—C̈—C: \S/	:C—C̈—C: \N/ Trimethylenimid
:C—C̈—N. \O/ Betaïn	:C—S—C: \S/ Dithioaceton :C—C̈—O \S/ Thetine :C—Ṅ—C: \S/ Alkyliden-ψ-thioharnstoffe	:C—C̈—N. \N/ Dimethylaziaethan :C—N̈—C: \N/ Alkylidenharnstoffe Dicyanverbindungen (?)

Fünfgliedrige heterocyclische Substanzen:

:C—C̈—C̈—C: \O/ ***Furfuran*gruppe** γ-Lactone, Bernsteinsäureanhydrid	:C—C̈—C̈—C: \S/ ***Thiophen*gruppe** Sulfosuccinyl	:C—C̈—C̈—C: \Se/ Selenophengruppe	:C—C̈—C̈—C: \Ṅ/ ***Pyrrol*gruppe** γ-Lactame, Succinimid
:C—C̈—C̈—N. \O/ ***Isoxazol*gruppe**	:C—C̈—C̈—N. \S/ Isobenzothiazol	—	:C—C̈—C̈—N. \Ṅ/ ***Pyrazol*gruppe**
:C—C̈—O—C: \O/ cycl. Aether u. Ester des Glycols, Aldehyds, der Kohlensäure u. Oxalsäure	:C—C̈—S—C: \S/ Aethyliden-aethylendisulfid	—	
:C—C̈—Ṅ—C: \O/ ***Oxazol*gruppe**	:C—C̈—Ṅ—C: \S/ ***Thiazol*gruppe**	:C—C̈—Ṅ—C: \Se/ Selenazolgruppe	:C—C̈—Ṅ—C: \Ṅ/ ***Glyoxalin*gruppe** cycl. Harnstoffe
:C—C̈—Ṅ—Ṅ \O/ Diazoanhydride	:C—C̈—Ṅ—Ṅ \S/ Diazosulfide	:C—C̈—Ṅ—Ṅ \Se/ Diazoselenide	:C—C̈—Ṅ—Ṅ \Ṅ/ ***Osotriazol*gruppe** Azimide
.N—C̈—C̈—N. \O/ Furazangruppe	.N—C̈—C̈—N. \S/ Piazthiole	.N—C̈—C̈—N. \Se/ Piaselenole	
:C—Ṅ—C̈—N. \O/ Azoxime	:C—Ṅ—C̈—N. \S/ Azosulfime	—	
:C—Ṅ—Ṅ—C: \O/ ***Oxybiazol*gruppe**	:C—Ṅ—Ṅ—C: \S/ ***Thiobiazol*gruppe**		:C—Ṅ—Ṅ—C: \Ṅ/ ***Triazol*gruppe**
.N—C̈—Ṅ—N. \O/ vgl. B. **30**, 2874	.N—C̈—Ṅ—N. \S/ Triazosulfole	—	:C—Ṅ—Ṅ—N. \Ṅ/ ***Tetrazol*gruppe**

Sechsgliedrige heterocyclische Substanzen:

:C—C̈—C̈—C̈—C: \O/ ***Pyron*gruppe** Pentamethylenoxyd δ-Lactone, Glutarsäure-anhydrid	:C—C̈—C̈—C̈—C: \S/ ***Penthiophen*gruppe** Pentamethylensulfid	:C—C̈—C̈—C̈—C: \Ṅ/ ***Pyridin*gruppe** Pentamethylenimid (Piperidin) δ-Lactame, Glutarimid

Sechsgliedrige heterocyclische Substanzen:

:C–C̈–C̈–C̈–N. O Carbonsreoximanhydride	—	:C–C̈–C̈–C̈–N. Ṇ *Pyridazin*gruppe
:C–C̈–C̈–O–C: O cycl. Aether und Ester des Trimethylenglycols, Aldehyds, der Kohlensäure, Malonsäure u. s. w.	:C–C̈–C̈–S–C: S Tetramethylendisulfide	:C–C̈–C̈–Ṅ–C: Ṇ *Pyrimidin*gruppe
:C–C̈–C̈–Ṅ–C: O *Pentoxazolin*gruppe	:C–C̈–C̈–Ṅ–C: S *Penthiazolin*gruppe	
:C–C̈–O–C̈–C: O Diaethylenoxyd, cycl. Anhydride v. α-Oxysäuren	:C–C̈–S–C̈–C: S Diaethylendisulfid	
:C–C̈–Ṅ–C̈–C: O *Paroxazin*gruppe	:C–C̈–Ṅ–C̈–C: S *Parathiazin*gruppe	:C–C̈–Ṅ–C̈–C: Ṇ *Pyrazin*gruppe
:C–C̈–S–C̈–C: O *Parathioxan*gruppe Thiodiglycolsäureanhydrid		
.N–C̈–C̈–C̈–N. O *Azoxazin*derivate	—	.N–C̈–C̈–C̈–N. Ṇ *Osotriazin*derivate
:C–Ṅ–C̈–C̈–N. O Benzenylamidoximessigsäureanhydrid	:C–C̈–C̈–Ṅ–N. S *Diazthin*derivate	:C–Ṅ–C̈–C̈–N. Ṇ as-*Triazin*gruppe
:C–O–C̈–O–C: O Polymere Aldehyde	:C–S–C̈–S–C: S Trithioaldehyde	:C–Ṅ–C̈–Ṅ–C: Ṇ Polym. Cyanverbindgn., *Kyanidin*gruppe
		.N–Ṅ–C̈–C̈–N. Ṇ *Osotetrazone* *Phentetrazine*
		:C–Ṅ–Ṅ–C̈–N. Ṇ *Tetrazin*gruppe

Aehnlich wie vom Benzol das Inden, Naphtalin, Anthracen u. s. w., leiten sich auch von den heterocyclischen Ringen, soweit sie benachbarte C-Glieder besitzen, di- und polycyclische, *condensirte* Kerne ab, indem je zwei benachbarte C-Glieder noch an der Bildung von aromatischen Ringen, wie Benzol, Naphtalin, Phenanthren, Anthracen u. s. w. teilnehmen. Diese condensirten Kerne vereinigen im Allgemeinen die Eigenschaften des carbocyclischen mit denen des heterocyclischen Ringes in sich; falls ihnen nicht eigene Namen zuerteilt sind, wie der Indol-, Chinolingruppe u. a., werden sie durch Vorsetzung der Silben Benzo- oder Phen-, Dibenzo- oder Diphen-, Naphto- u. s. f. vor den Namen des heterocyclischen Ringes bezeichnet.

Häufig lassen sich Substanzen mit derartigen condensirten Kernen unter Spaltung des heterocyclischen Ringes in Orthosubstitutionsproducte des Kohlenstoffkerns überführen, aus denen sie meist auch durch Verkettung dargestellt wurden: in anderen Fällen erweist sich jedoch der heterocyclische Ring, besonders gegen Oxydationsmittel, beständiger, so dass man durch Permanganatlösung u. dgl. die condensirten Kerne unter Zerstörung des Kohlenstoffringes zu Orthodicarbonsäuren der heterocyclischen Ringe oxydiren kann. Aus dem Acridin erhält man auf diese Weise Chinolindicarbonsäure, aus dem Chinolin eine Pyridindicarbonsäure, aus dem Benzoglyoxalin Glyoxalindicarbonsäure, aus Benzopyrro[ab]diazol Pyrro[ab]diazoldicarbonsäure, aus Phenazon Pyridazintetracarbonsäure u. a. m.

Sowohl die einfachen wie die condensirten heterocyclischen Verbindungen sind meist durch innere Condensation aus geeigneten fetten oder fettaromatischen Substanzen mit offener Kette gewonnen worden. Häufig sind dabei die Zwischenproducte, welche direct zum Ringe führen, wegen der grossen Neigung zur Bildung des letzteren nicht festzuhalten. Zur Bildung condensirter heterocyclischer Kerne eignen sich besonders Orthosubstitutionsproducte des Benzols und Naphtalins (vgl. S. 39 und 624), welche das Ausgangsmaterial für eine ungemein grosse Anzahl hierher gehöriger Substanzen geliefert haben[1]).

Viele heterocyclische Substanzen finden sich auch in technischen und Naturproducten. Die grosse und wichtige Klasse der Pflanzenalkaloïde gehört hauptsächlich in die Gruppe des *Pyridins* und der Hydropyridine. *Pyridine* und *Pyrrole* finden sich im Steinkohlen- und Knochenteer, im Steinkohlenteer sind ferner *Thiophene* und das *Cumaron* enthalten, im Holzteer das *Furfurol* und andere Furfuranderivate. *Indole, cyclische Alkylenimide* und andere *Pyrrol*derivate finden sich unter den Fäulniss- und Spaltungsproducten des Eiweisses. Derivate des Indols sind auch der wichtige Pflanzenfarbstoff *Indigo* und dessen Verwandte. Manche der synthetisch gewonnenen heterocyclischen Verbindungen werden wegen ihrer färbenden oder therapeutischen Eigenschaften von der Technik im Grossen dargestellt: so das *Thioindigorot* und seine Verwandten, die Farbstoffe der *Paroxazin-*, *Parathiazin-* und *Paradiazinreihe*, wie das *Resorufin*, das *Methylenblau, Toluylenrot, Safranin, Indanthren* u. s. w., die Farbstoffe der *Thiazolgruppe*, ferner

---

[1]) Vgl. Kühling: Stickstoffhaltige Orthocondensationsproducte. 1893.

die wichtigen Fiebermittel *Antipyrin* und Verwandte, welche in die Pyrazolgruppe gehören, das *Piperazin* oder Hexahydropyrazin u. a. m.

1. Dreigliedrige heterocyclische Substanzen.

Dreigliedrige heterocyclische Verbindungen zeigen im Allgemeinen in noch höherem Maasse wie die carbocyclischen Substanzen der Trimethylenreihe (S. 3) »Ringspannung«, d. h. die Neigung, unter Ringspaltung Atome und Atomgruppen aufzunehmen. Sie bilden sich daher nur unter günstigen Verhältnissen, und manche Verbindungen, denen man früher dreigliedrige heterocyclische Ringe zu Grunde legte, haben durch neuere Forschungen eine Verdoppelung ihrer Formeln erfahren oder sind als noch höhere Polymerisationsstufen erkannt worden.

A. Monoheteroatomige dreigliedrige Ringe.

a) Mit einem O-Glied: **Aethylenoxyd** $\begin{matrix} H_2C \\ H_2\dot{C} \end{matrix}\!\!>\!O$; Darstellungsweise und Eigenschaften desselben wurden bereits bei den Fettkörpern im Anschluss an das Glycol (s. Bd. I) besprochen. Die Neigung des Aethylenoxyds zur Ringspaltung ist eine grosse, so dass es aus den Lösungen von Metallchloriden die Hydroxyde fällt unter Bildung von Glycolchlorhydrinen. Aehnlich verhalten sich substituirte Aethylenoxyde, wie *Tetramethylaethylenoxyd* (s. Bd. I), die *Glycidverbindungen* (s. Bd. I; II, 372), condensirte Kerne, welche den Ring des Aethylenoxyds enthalten wie *Tetrahydronaphtylenoxyd* (S. 656) und *Diketotetrahydronaphtylenoxyd* (S. 656) u. a. m.

b) Mit einem S-Glied: Das dem Aethylenoxyd entsprechende Aethylensulfid $\begin{matrix} H_2C \\ H_2\dot{C} \end{matrix}\!\!>\!S$ scheint nicht existenzfähig zu sein; man erhält statt seiner Polymere, wie $(C_2H_4S)_x$ und $(C_2H_4S)_2$ Diaethylendisulfid (s. Bd. I). Vgl. auch Additionsproducte von Schwefel an Aethylen- und Acetylenverbindungen B. **28**, 1635; **30**, 110.

c) Mit einem N-Glied: **Aethylenimid** $\begin{matrix} CH_2 \\ \dot{C}H_2 \end{matrix}\!\!>\!NH$ ist die aus Bromaethylamin durch HBr-Abspaltung gewonnene, früher als Vinylamin (s. Bd. I) bezeichnete Base. Auch für das aus Oxaminsäure mit Phosphorchlorid gewonnene sogenannte **Oxalimid** ist die Formel $\begin{matrix} CO \\ \dot{C}O \end{matrix}\!\!>\!NH$ bisher noch nicht widerlegt worden (vgl. dagegen C. 1907 I, 1206).

B. Diheteroatomige dreigliedrige Ringe.

Einen aus C, N und O gebildeten Ring nimmt man in den Nitriloxyden an, vgl. **Benzonitriloxyd** $C_6H_5C\!\!<\!\!\begin{matrix} N \\ \dot{O} \end{matrix}$ (S. 287); ferner in den Stickstoffaethern einiger Aldoxime, wie in den **n-Alkylbenzaldoximen** $\begin{matrix} RN \\ C_6H_5\dot{C}H \end{matrix}\!\!>\!O$ (S. 254), die durch Säuren in Benzaldehyd und n-Alkylhydroxylamine zerlegt werden. Derselbe Ring findet sich wahrscheinlich in verschiedenen polycyclischen Substanzen, z. B. den Isatogenderivaten, wie **Isatogensäure** $C_6H_4\!\!<\!\!\begin{matrix} CO-C.COOH \\ N-\dot{O} \end{matrix}$ (S. 415), in den Reductionsproducten acidylirter o-

Nitraniline mit Schwefelammon, wie $C_6H_4\langle{}^{NH-CCH_3}_{N\!=\!O}$ (s. Benzimidazole) u. a. m.; vgl. auch **Anthranil** $C_6H_4\langle{}^{CH}_{N}\rangle O$ (S. 294), **Methylanthranil** $C_6H_4\langle{}^{C(CH_3)}_{N}\rangle O$ (S. 295), **Phenylanthranil** (S. 546), **Anthroxanaldehyd** (S. 361) und **Anthroxansäure** (S. 375); vgl. auch **Furoxan.** Ein aus C, N und S zusammengesetzter Ring findet sich in dem Thialdolanilin $C_6H_5N-CH.CH(OH).CH_3$ / S (S. 93) und ähnlich gebauten Körpern (vgl. Usèbe's Grün S. 564).

Hydrazi- und Azimethylengruppe: Besser bekannt sind Substanzen, welche Ringe aus 2 N- und einem C-Atom enthalten. Es gehören hierher die sog. Hydraziverbindungen, welche sich von dem hypothetischen Hydrazimethylen $\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\rangle CH_2$ ableiten (Curtius, J. pr. Ch. [2] **44**, 169, 554). Hydraziverbindungen erhält man durch Einwirkung von Hydrazin auf o-Diketone und α-Ketoncarbonsäureester, wie Benzil, Diacetyl, Brenztraubenester: **Benzoylphenylhydrazimethylen** $C_6H_5.CO.C(C_6H_5)\langle\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}$, F. 151° u. Zers., **Diphenyldihydrazimethylen** $\begin{matrix}HN\\HN\end{matrix}\rangle C(C_6H_5)C(C_6H_5)\langle\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}$, F. 147°. Carbonsäuren dieser Gruppe entstehen ferner durch Reduction der Diazofettsäureester: **Hydraziessigsäure** $\begin{matrix}HN\\HN\end{matrix}\rangle CH.COOH$ (s. Bd. I), **Hydrazipropionsäuremethylester** $\begin{matrix}HN\\HN\end{matrix}\rangle C(CH_3)COOCH_3$, F. 82°. Das Kaliumsalz eines **Sulfohydraziessigesters** $\begin{matrix}HN\\KO_3SN\end{matrix}\rangle CH.CO_2C_2H_5$ wird durch Einwirkung von Kaliumsulfit auf Diazoessigester gewonnen (B. **28**, 1848). — Durch Oxydation werden die Hydraziverbindungen meist leicht in die um 2 H-Atome ärmeren Aziverbindungen übergeführt.

Von dem **Azimethylen** oder **Diazomethan** leiten sich die Diazoverbindungen der Fettreihe ab. Diazomethan wird gewonnen aus Nitrosomethylurethan durch Erwärmen mit methylalkoholischem Kali; Eigenschaften vgl. Bd. I. Es bildet sich auch durch Reduction von Methylnitramin (Bd. I; B. **29**, 961), ferner aus Methylchloramin CH_3NCl_2 (vgl. Bd. I) mit Hydroxylamin (B. **28**, 1682).

Als Abkömmlinge des Diazomethans sind die Diazofettsäuren zu betrachten: **Diazoessigester** (Bd. I), **Diazopropionsäureester** (Bd. I), **Diazobernsteinsäureester** (Bd. I), ferner die **Diazomethandisulfosäure** $\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\rangle C(SO_3H)_2$ (Bd. I). Aromatische Abkömmlinge sind: **Phenyldiazomethan** (S. 243), **Diazoacetophenon** (S. 359), **Azibenzil** (S. 590) und der **Azocampher** (S. 513); vgl. auch **Diazoindole, Diazoindazole** und **Diazotetrazol.**

Diese Körper bilden den Uebergang zu dem isocyclischen Ringe des Diazoimids oder der Stickstoffwasserstoffsäure $\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\rangle NH$.

2. Viergliedrige heterocyclische Substanzen.

A. Monoheteroatomige viergliedrige Ringe: Dem Aethylenoxyd homolog ist das **Trimethylenoxyd** $CH_2\langle{}^{CH_2}_{CH_2}\rangle O$ (s. Bd. I), von dessen Eigenschaften wenig bekannt ist. Es gehören hierher noch die inneren Anhydride einiger aromatischen β-Oxycarbonsäuren, β-Lactone von der allgemeinen Formel $\begin{matrix}:C{-}CO\\ :\dot{C}{-}\dot{O}\end{matrix}$ (S. 369, 371, 583). Vgl. auch **Dimethyläpfelsäurelacton** Bd. I.

Das dem Trimethylenoxyd entsprechende **Trimethylenimid** $CH_2\langle{}^{CH_2}_{CH_2}\rangle NH$ (s. Bd. I) entsteht durch Erhitzen von Trimethylendiaminchlorhydrat neben β-Methylpyridin (s. d.); vgl. C. 1907 II, 1228.

B. Diheteroatomige viergliedrige Ringe:

1. Unter den Substanzen, welche viergliedrige Ringe mit 2 benachbarten Heteroatomen enthalten, sind die wichtigsten die cyclischen Salze, welche eine dem **Betaïn** (s. Bd. I) analoge Structur zeigen und daher unter dem Namen Betaïne zusammengefasst werden. Betaïne bilden alle diejenigen Carbonsäuren (vgl. auch Taurobetaïn Bd. I), die in α-Stellung eine ammoniumhydroxydartige Gruppe enthalten: wie aus salzsaurem Trimethylglycocoll $ClN(CH_3)_3.CH_2.COOH$ das Betaïn $\begin{matrix}(CH_3)_3N{-}CH_2\\ \dot{O}{-}\dot{C}O\end{matrix}$, bildet sich aus Pyridinchloressigsäure $ClN(C_5H_5)CH_2COOH$: **Pyridinbetaïn** $\begin{matrix}(C_5H_5)N{-}CH_2\\ \dot{O}{-}\dot{C}O\end{matrix}$ (s. d.), aus Triphenylphosphinchloressigsäure $ClP(C_6H_5)_3CH_2COOH$: **Triphenylphosphorbetaïn** $\begin{matrix}(C_6H_5)_3P{-}CH_2\\ \dot{O}{-}\dot{C}O\end{matrix}$ (B. **27**, 273), aus Methylaethylsulfidbromessigsäure $BrS(CH_3)(C_2H_5)CH_2COOH$ *Methylaethylthiobetaïn*, **Methylaethylthetin** $\begin{matrix}(CH_3)(C_2H_5)S{-}CH_2\\ \dot{O}{-}\dot{C}O\end{matrix}$ (s. Bd. I).

Viergliedrige Ringe mit 2 benachbarten N-Atomen enthalten: **Dimethylaziaethan** $\begin{matrix}N{=}C(CH_3)\\ \dot{N}{=}\dot{C}(CH_3)\end{matrix}$ (s. Bd. I), das aus aequimolecularen Mengen Hydrazinhydrat und Diacetyl entsteht, ferner vielleicht die sog. Azulmverbindungen, wie das **Hydrazulmin** und die **Azulmsäure** (s. Bd. I), die durch Einwirkung von NH_3 auf Cyan gebildet werden.

2. Ringe mit abwechselnden C- und Heteroatomen liegen in den cycl. Alkyliden-, Carbonyl- und Thiocarbonyl-harnstoffen, -thioharnstoffen und -ψ-thioharnstoffen vor: **Methylenharnstoff** $CO\langle{}^{NH}_{NH}\rangle CH_2$ (B. **29**, 2751; vgl. C. 1897 II, 737) und **Methylenthioharnstoff** $CS\langle{}^{NH}_{NH}\rangle CH_2$ entstehen aus Harnstoff und Thioharnstoff mit Chlormethylalkohol (M. **12**, 90), **Aethylidenharnstoff** und **-thioharnstoff** ebenso mit Acetaldehyd: **Methylendiphenyl-ψ-thioharnstoff** $C_6H_5N{:}C\langle{}^{S}_{N(C_6H_5)}\rangle CH_2$ aus Diphenylthioharnstoff mit CH_2J_2 (S. 104), **Carbonylthiocarbanilid** $C_6H_5N{:}C\langle{}^{S}_{N(C_6H_5)}\rangle CO$, F. 87°, aus Diphenylthioharnstoff und $COCl_2$ sowie durch Entschwefelung von **Thiocarbonylthiocarbanilid** $C_6H_5N{:}C\langle{}^{S}_{N(C_6H_5)}\rangle CS$, F. 79°, dem Einwirkungsproduct von $CSCl_2$ auf Diphenylharnstoff (B. **25**, 1459.

3. Fünfgliedrige heterocyclische Substanzen.

A. Monoheteroatomige fünfgliedrige Ringe.

Furfuran, Thiophen (Selenophen), Pyrrol[1]).

Fünfgliedrige monoheteroatomige Ringe enthalten die Substanzen der Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolgruppe, welche der Gemeinsamkeit ihrer Bildungsweisen und ihres Verhaltens gemäss eine nahe verwandte Familie bilden. Die Stammsubstanzen dieser Gruppen enthalten nach der gewöhnlichen Auffassungsweise eine Kette von 4 CH-Gruppen, welche durch O, S oder NH zum Ring geschlossen ist:

$$\begin{matrix} CH{=}CH \\ CH{=}CH \end{matrix}\!\!>\!O \qquad \begin{matrix} CH{=}CH \\ CH{=}CH \end{matrix}\!\!>\!S \qquad \begin{matrix} CH{=}CH \\ CH{=}CH \end{matrix}\!\!>\!NH$$

Furfuran Thiophen Pyrrol.

Die Grundkörper sowohl wie ihre zahlreichen Abkömmlinge zeigen grosse, die Thiophene namentlich überraschende Aehnlichkeit mit dem Benzol und dessen Derivaten, indem viele den Benzolkörpern, im Gegensatz zu den Fettsubstanzen, eigentümliche Reactionen auch bei ihnen Geltung haben.

Bemerkenswert ist die Bildung blauvioletter und violettroter Farbstoffe bei der Einwirkung von Isatin (S. 375) und Phenanthrenchinon (S. 660) mit Schwefelsäure auf Furfuran-, Pyrrol- oder Thiophenkörper.

Die gemeinsamen Bildungsweisen der Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolderivate aus γ-Diketoverbindungen wurden im Anschluss an die letzteren (s. Bd. I; II, 362, 606) bereits mehrfach erwähnt: γ-Diketone geben durch H_2O-Abspaltung Furfurane, durch Einwirkung von P_2S_5 Thiophene, durch Einwirkung von Ammoniak oder primären Aminen Pyrrole:

$$\begin{matrix} CH_2{-}COCH_3 \\ | \\ CH_2{-}COCH_3 \end{matrix} \longrightarrow \left[\begin{matrix} CH{=}C(OH)CH_3 \\ | \\ CH{=}C(OH)CH_3 \end{matrix}\right] \begin{cases} \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix} CH{=}C{-}CH_3 \\ | \quad >O \\ CH{=}C{-}CH_3 \end{matrix} \text{ Dimethylfurfuran} \\ \xrightarrow{P_2S_5} \begin{matrix} CH{=}C{-}CH_3 \\ | \quad >S \\ CH{=}C{-}CH_3 \end{matrix} \text{ Dimethylthiophen} \\ \xrightarrow{NH_3} \begin{matrix} CH{=}C{-}CH_3 \\ | \quad >NH \\ CH{=}C{-}CH_3 \end{matrix} \text{ Dimethylpyrrol.} \end{cases}$$

Acetonylaceton

Die γ-Diketone reagiren dabei wie γ-Diolefinglycole, als deren cycl. Anhydride, Sulfide und Imide man die Furfurane, Thiophene und Pyrrole auffassen kann. Auch aus Schleimsäure und Isozuckersäure u. a. erhält man durch Destillation für sich, mit BaS, oder Destillation der NH_4-Salze: Furfurane, Thiophene und Pyrrole.

Diese Synthesen stehen im Einklang mit den oben für das Furfuran, Pyrrol und Thiophen entwickelten Formeln. Der eigenartige, aromatische

---

[1]) Vgl. C. Paal: Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolsynthesen. Habilitationsschrift, Würzburg 1890.

Character dieser Verbindungen lässt sich verstehen, wenn man die von Thiele für den Benzolkern entwickelten Anschauungen (S. 42) auf die vorliegenden Ringsysteme überträgt, unter der Annahme, dass »in den drei Fünfringen das Schwefel-, Stickstoff- oder Sauerstoffatom durch Betätigung ihrer nächsthöheren Valenzstufe bis zu einem gewissen Grade die Rolle einer Doppelbindung übernehmen können« (B. 37, 4254; C. 1905 II, 1797). Ueber Formeln wie

```
C——C           C——C
| \  / |>S und | \  / >NH
C/  \C         C——C/
```

s. B. 24, 1347, 1758. Ueber desmotrope Formeln des Pyrrols s. S. 722.

Zur Unterscheidung der möglichen Isomerien unter den Derivaten bezeichnet man die Substituenten der Wasserstoffatome in den Methingruppen im Furfuran, Thiophen und Pyrrol, ähnlich wie im Benzol, mit Zahlen oder Buchstaben:

```
 2    1                β    α
CH=CH                 CH=CH
|     >O      oder    |     >O
CH=CH                 CH=CH
 3    4                β1   α1
```

Die Stellungen 1 und 4 sind gleichwertig, ebenso die Stellen 2 und 3; erstere bezeichnet man auch als α-, letztere als β-Stellungen. Die C-Monosubstitutionsproducte des Furfurans, Thiophens und Pyrrols treten demnach in je zwei isomeren Modificationen: α- und β-Derivate, die C-Disubstitutionsproducte in 4 Modificationen: $\alpha\alpha_1$-, αβ-, $\alpha\beta_1$- und $\beta\beta_1$-Derivate, auf.

1. Furfurangruppe.

Furfuran, Furan C_4H_4O, Kp. 32°, wurde zuerst durch Destillation des Baryumsalzes der Brenzschleimsäure (S. 713) (Limpricht 1870; C. 1897 II, 268) gewonnen: $C_4H_3O.CO_2H = C_4H_4O + CO_2$, und ist im Vorlauf des Fichtenholzteers enthalten. Es bildet eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch. Durch Ueberleiten seiner Dämpfe mit Wasserstoff über feinverteiltes, auf 170° erhitztes Nickel wird es zu Tetrahydrofurfuran oder Tetramethylenoxyd reducirt (C. 1908 I, 1630). Mit Isatin und Phenanthrenchinon bildet es Farbstoffe (s. o.). Mit Salzsäure reagirt es sehr heftig unter Bildung einer braunen amorphen Substanz ähnlich dem Pyrrolrot (S. 723). Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan wird von den Dämpfen grün gefärbt. Durch methylalkoholische Salzsäure kann Furfuran zum Tetramethylacetal des Succindialdehyds gespalten werden (Ch. Ztg. 1900, 857).

Bromfurfurane können aus den bromirten Brenzschleimsäuren oder durch directe Bromirung von Furfuran erhalten werden: mit überschüssigem Brom bilden sich Additionsproducte. **Dijodfurfuran**, F. 47°, aus dem Kaliumsalz der Dehydroschleimsäure mit Jod bei 100° (Am. Ch. J. 25, 439).

β(?)-**Nitrofurfuran**, F. 28°, flüchtig mit Wasserdampf, entsteht durch Nitriren von Furfuran mit rauchender Salpetersäure in Essigsäureanhydrid, als Zwischenproduct scheint sich dabei ein aldehydartiger Körper (Nitrosuccinaldehyd?) zu bilden (C. 1902 I, 1106). Ein **Dinitrofurfuran**, F. 101°, entsteht durch Nitriren von Nitrofurfuran oder Nitrobrenzschleimsäure (S. 714).

α-**Aminofurfuran** ist in Form seiner Urethane $C_4H_3O[\alpha]NH.COOR$ aus dem Brenzschleimsäureazid (S. 714) durch Kochen mit Alkoholen

gewonnen worden; β-**Aminofurfuran** in Form seines Acetylderivates, F. 112°, aus Acetaminobrenzschleimsäure (S. 714) durch CO_2-Abspaltung. Die freien Amine konnten aus diesen Derivaten nicht erhalten werden, da sie beim Verseifen NH_3 abspalten (J. pr. Ch. [2] **65**, 38; C. 1903 II, 292).

α-**Methylfurfuran** $C_4H_3(CH_3)O$, Kp. 63°, ist das sog. *Sylvan*, das im Fichtenholzteer vorkommt, in welchem sich noch verschiedene andere Furfuranderivate finden; es kann auch aus dem Buchenholzteerkreosot gewonnen werden. Bei der Spaltung mit Salzsäure liefert es Lävulinaldehyd $CH_3COCH_2CH_2CHO$ (B. **31**, 37). α,α₁-**Dimethylfurfuran** $C_4H_2(CH_3)_2O$, Kp. 94°, entsteht bei der Destillation von Carbopyrotritarsäure (S. 715) durch CO_2-Abspaltung, ferner aus Acetonylaceton durch wasserentziehende Mittel (S. 709). Mit verdünnter Salzsäure auf 170° erhitzt, bildet es wieder Acetonylaceton.

α,α_1-**Phenylmethylfurfuran** $C_4H_2(C_6H_5)(CH_3)O$, F. 42°, Kp. 235—240°, entsteht aus Acetophenonaceton (B. **17**, 915, 2759), es wird durch Natrium und Alkohol zu einer Tetrahydroverbindung reducirt. **Diphenylfurfuran**, F. 91°, aus Diphenacyl (B. **23**, R. 743; **26**, 1447). **Triphenylfurfuran**, F. 93°, aus Desylacetophenon (B. **21**, 2933; **26**, 61). **Tetraphenylfurfuran, Lepiden** (B. **22**, 2880), F. 175°, entsteht neben Benzil beim Erhitzen von Benzoïn mit Salzsäure auf 130° (S. 606). Das Acetat eines β-**Oxytriphenylfurfurans** $C(C_6H_5)_3(O.COCH_3)O$, F. 135°, erhält man aus Dibenzoylstyrol (S. 606) mit Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure (B. **31**, 1248). Als 1-**Phenyl**-3,α-**furylallen** $C_6H_5CH{:}C{:}CH.C_4H_3O$, $Kp._{20}$ 167°, ist vielleicht das aus dem aetherischen Oel der Eberwurz *Carlina acaulis* isolirte sog. **Carlinaoxyd** anzusehen (B. **42**, 2355).

Furfurostilben $C_4H_3O{-}CH{=}CH{-}C_4H_3O$, F. 101°, das Stilben der Furfuranreihe, entsteht durch Erhitzen des polymeren Thiofurfurols (B. **24**, 3591).

Furfuralkohol $C_4H_3O(CH_2.OH)$, wasserhelles Oel, Kp. 171° ($Kp._{10}$ 69°), in Wasser sehr leicht löslich, verharzt schnell in wässriger und in saurer Lösung; ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan wird blaugrün gefärbt (empfindliche Reaction); er entsteht aus dem Aldehyd Furfurol durch Einwirkung von Natriumamalgam und Essigsäure, leichter durch Behandlung mit Natronlauge, wobei zugleich Furfurancarbonsäure gebildet wird: $2C_4H_3O.CHO + H_2O = C_4H_3O.CH_2(OH) + C_4H_3O.COOH$. Furfuralkohol findet sich in erheblicher Menge im *Kaffeeöl* aus geröstetem Kaffee; Diphenylcarbaminsäureester $C_4H_3O[CH_2OCON(C_6H_5)_2]$, F. 98° (B. **35**, 1846, 1855). **Furfurylmethylaether** $(C_4H_3O).CH_2.O.CH_3$, Kp. 134—136° (B. **26**, R. 239). **Furfurylamin** $(C_4H_3O)CH_2NH_2$, Kp. 146°, entsteht durch Reduction von Furfuronitril (S. 714) und von Furfurolhydrazon (S. 712). **n-Propyl-α-furfurylcarbinol** $(C_4H_3O)CH(OH).C_3H_7$, $Kp._{12}$ 93°, aus Furfurol und Propylmagnesiumbromid (C. 1910 I, 450); eine Reihe tertiärer α-Furfurylcarbinole: $(C_4H_3O)C(OH)R_2$ und α,α'-Furfuryldicarbinole: $(C_4H_2O)[C(OH)R_2]_2$ sind durch Einwirkung von Alkylmagnesiumhaloïden auf Brenzschleimsäureester (S. 714) und Dehydroschleimsäureester (S. 714) dargestellt worden (C. 1906 I, 851).

Aldehyde: α-**Furfurol** oder **Furol** $C_4H_3O.CHO$, Kp. 162°, $D_{13,5°}$ 1,163, der Aldehyd der Brenzschleimsäure, entsteht durch Destillation von Kleie (*furfur*) (Fownes 1849), Zucker (Döbereiner 1831), Holz, sowie der meisten anderen Kohlenhydrate und Glycoside mit verdünnter Schwefelsäure, und kann in kleinsten Mengen mittelst der Rotfärbung durch Anilin oder Xylidin nachgewiesen werden (B. **20**, 541).

Quantitativ entsteht Furfurol bei der Destillation von Pentosen, wie Arabinose u. a., mit Salzsäure, worauf sich verschiedene Methoden der

analytischen Bestimmung von Pentosen gründen (s. Bd. I) (B. **28**, R. 629); Glucuronsäure zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure in Furfurol, Wasser und CO_2 (B. **29**, R. 280).

Das Furfurol ist eine farblose an der Luft sich bräunende, aromatisch riechende Flüssigkeit, in Wasser mässig, in Alkohol sehr leicht löslich. Es zeigt alle Eigenschaften eines aromatischen Aldehyds, verbindet sich mit Bisulfiten, giebt mit Natriumamalgam Furfuralkohol, mit Ag_2O Brenzschleimsäure, mit Kalilauge sowohl Alkohol als Säure; bei der Oxydation des Furfurols durch Wasserstoffsuperoxyd oder Sulfomonopersäure entstehen: Oxyfurfurole $C_4H_2O(OH)(CHO)$, welche mit Phenolen characteristische Farbreactionen geben (B. **33**, 3132).

Furfuraldoxim, F. 89°, Kp. 205°; Phenylhydrazon, F. 96°; Acetal $C_4H_3O.CH(OC_2H_5)_2$, Kp. 187—190° (B. **29**, 1008).

Das Furfurol zeigt ferner *alle Condensationsreactionen des Benzaldehyds* (S. 249): 1. Mit Dimethylanilin bildet es einen, dem Malachitgrün (S. 559) entsprechenden grünen Farbstoff. 2. Mit Aldehyden (vgl. C. 1900 I, 607) und Ketonen der Fettreihe condensirt es sich zu in der Seitenkette ungesättigten Furfuranaldehyden und -ketonen. Die Reaction erfolgt leicht beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge (B. **13**, 2342). So entsteht mit Acetaldehyd **Furfuracroleïn** $C_4H_3O.CH{:}CH.CHO$, F. 51°, mit Aceton **Furfuraceton** $C_4H_3O.CH{:}CH.CO.CH_3$, mit Acetophenon **Furfural-mono-** und **-diacetophenon** und **Difurfuraltriacetophenon** (B. **29**, 2248). 3. Wie Benzaldehyd in Benzoïn geht Furfurol durch CNK in alkoholischer Lösung in **Furoïn** $C_{10}H_8O_4$, F. 135°, über: $2C_4H_3O.CHO = C_4H_3O.CH(OH).CO.C_4H_3O$, das sich dem Benzoïn (S. 589) durchaus ähnlich verhält. In alkalischer Lösung durch den Sauerstoff der Luft wird Furoïn zu **Furil** $(C_4H_3O)CO.CO(C_4H_3O)$ oxydirt, das dem Benzil (S. 590) entspricht, durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in **Desoxyfuroïn** $(C_4H_3O)CH_2.CO(C_4H_3O)$ übergeführt (B. **28**, R. 992). Beim Erwärmen mit Kalilauge giebt Furil die der Benzilsäure (S. 581) analoge **Furilsäure** $(C_4H_3O)_2C(OH).COOH$. Ueber Condensationsproducte des Furoïns mit o-Diaminen u. a. vgl. B. **25**, 2843.

4. Beim Erhitzen von Furfurol mit den Anhydriden und Natriumsalzen der Fettsäuren (vgl. Perkin'sche Reaction S. 402) entstehen Säuren des Furfurans mit ungesättigter Seitenkette. Aus Furfurol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht Furfuracrylsäure: $C_4H_3O.CHO + CH_3.COONa = C_4H_3O.CH{:}CH.COONa + H_2O$. **Furfuracrylsäure** $C_7H_6O_3$, F. 141°, entsteht auch aus *Furfuralmalonsäure*, dem Condensationsproduct von Furfurol und Malonester (B. **24**, 143; **27**, 283; **31**, 2595); ähnlich wie Zimmtsäure (S. 404) tritt die Furfuracrylsäurein *physikalisch isomeren Modificationen* (B. **28**, 129) auf. Durch Ringspaltung beim Erhitzen mit Salzsäure wird die Furfuracrylsäure in Acetondiessigsäure (s. Bd. I) übergeführt, durch Natriumamalgam zu **Furfurpropionsäure** (1) $C_4H_3O.CH_2.CH_2.COOH$, F. 51°, reducirt, die durch Bromwasser unter Sprengung des Furfuranrings in *Furonaldehyd* (2) übergeht, der schrittweise in Furonsäure (3), Hydrofuronsäure (4) oder Acetondiessigsäure und Pimelinsäure (5) übergeführt werden kann:

(1) $CH{=}CH$ / $>O$ / $CH{=}C{-}CH_2.CH_2.CO_2H$ $\longrightarrow$ (2) $CH.CHO$ / $\|$ / $CH.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$ $\longrightarrow$ (3) $CH.COOH$ / $\|$ / $CH.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$

$\downarrow$

(5) CH_2COOH / $|$ / $CH_2.CH_2.CH$ $.CH_2.CO_2H$ $\longleftarrow$ (4) $CH_2.COOH$ / $|$ / $CH_2.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$

Diese Ueberführung von Furfurol in n-Pimelinsäure beweist die α-Stellung der Aldehydgruppe; vgl. auch Verallgemeinerung dieser Spaltung: B. **32**, 1176.

Aus Furfurol und Buttersäure entsteht **Furfurangelicasäure** $C_4H_3O.CH{:}C.(CH_2.CH_3).COOH$, F. 88°, welche mit Natriumamalgam **Furfurvaleriansäure** liefert. Mit Laevulinsäure condensirt sich Furfurol, je nachdem in sauren oder alkalischen Lösungsmitteln gearbeitet wird (vgl. S. 420), zu δ- oder β-**Furfurallaevulinsäure** $C_4H_3O.CH{:}CH.CO.CH_2.CH_2.COOH$ oder $C_4H_3O.CH{:}C(COCH_3).CH_2.COOH$; letztere geht leicht unter *Benzolringbildung* in Acetooxycumaron über (S. 734). Aus Furfurol und Bernsteinsäure sind je nach den Bedingungen: **Furalbernsteinsäure** $(C_4H_3O)CH{:}C(CO_2H).CH_2CO_2H$, **Difuralbernsteinsäure** $(C_4H_3O)CH{:}C(CO_2H).C(CO_2H){:}CH(C_4H_3O)$ und **Difuralpropionsäure** $(C_4H_3O)CH{:}CH.C(CO_2H){:}CH(C_4H_3O)$ erhalten worden (B. **34**, 1626; C. 1904 I, 925).

5. Durch wässeriges Ammoniak wird Furfurol in das dem Hydrobenzamid (S. 252) analoge **Furfuramid** $(C_5H_4O)_3N_2$, F. 117°, übergeführt, das beim Kochen mit Wasser wieder in Furfurol und NH_3 zerfällt und beim Kochen mit Kalilauge umgelagert wird in das isomere Furfurin, F. 116° (vgl. Glyoxaline).

6. Durch Einwirkung primärer aromatischer Amine und deren Salze auf Furfurol entstehen unter Sprengung des Furfuranringes stark gefärbte Arylaminderivate des β-Oxyglutaconaldehyds, deren Chlorhydrate beim Kochen mit Alkohol unter Abspaltung von 1 Mol. Arylamin in N-Aryl-β-oxypyridiniumsalze übergehen (B. **38**, 4112):

$$\begin{matrix} CH{:}C-CHO \\ | \quad \;\; >O \\ CH{:}CH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH{:}C(OH).CH{:}NC_6H_5,HCl \\ | \\ CH{:}CH.NHC_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH{:}C(OH).CH \\ | \qquad\qquad \| \\ CH{:}CH-N(C_6H_5)Cl \end{matrix}$$

α-Methylfurfurol $C_4H_2(CH_3)O.CHO$, Kp. 184—186°, findet sich neben Furfurol im Holzöl (B. **22**, 608), sowie im Nelkenöl (C. 1910 I, 31) und ist ausserdem im sog. *Fucusol* enthalten, das durch Destillation von Varec mit Schwefelsäure gebildet wird. Weiter entsteht es durch Destillation von Rhamnose (s. Bd. I) mit Schwefelsäure, ähnlich wie Furfurol aus Arabinose (B. **22**, R. 752). **ω-Oxy-α-methylfurfurol** $(C_4H_2O)(CH_2OH)CHO$, $Kp._0$ 70°, bildet sich bei der trockenen Destillation von Cellulose, sowie beim Erhitzen von Hexosen mit wässriger Oxalsäure unter Druck. Die entsprechenden Halogenwasserstoffester: **Chlormethylfurfurol** und **Brommethylfurfurol** $(C_4H_2O)(CH_2Br)CHO$, F. 60°, erhält man durch Einwirkung von HCl und HBr auf Ketosen oder Cellulose (B. **43**, 2795).

Ketone der Furfuranreihe: **α-Acetylfurfuran** $C_4H_3O(COCH_3)$, F. 33°, $Kp._{10}$ 67°, findet sich im Holzteer und wird synthetisch durch Spaltung des Furoylessigesters $C_4H_3O(COCH_2CO_2C_2H_5)$, $Kp._{10}$ 143°, des Condensationsproductes von Brenzschleimester und Essigester, erhalten (C. 1898 I, 327; B. **33**, 492; C. 1911 I, 81). **α-Furfurylaceton** $(C_4H_3O)CH_2COCH_3$, Kp. 180° (C. 1906 I, 669). **α-Benzoylfurfuran** $C_4H_3O(COC_6H_5)$, $Kp._{19}$ 164°, wird aus Brenzschleimsäurechlorid, Benzol und $AlCl_3$ gewonnen (C. 1900 I, 299). **αα₁-Dibenzoylfurfuran** $C_4H_2O(COC_6H_5)_2$, F. 107°, aus Dehydroschleimsäurechlorid (S. 714) mit Benzol und $AlCl_3$. **αα₁-Phenylmethyl-β-acetylfuran**, F. 57°, aus Phenacyldiacetylmethan (C. 1902 I, 1164).

Carbonsäuren des Furfurans: **α-Furfurancarbonsäure** (vgl. C. 1897 II, 268), **Brenzschleimsäure** $C_4H_3O.CO_2H$, F. 134° unter Sublimation, entsteht aus Furfurol durch Oxydation und bei der Destillation von

Schleimsäure oder Isozuckersäure, enthält daher das Carboxyl in α-Stellung (vgl. a. C. 1900 I, 536).

Geschichte. Als Product der Destillation der Schleimsäure wurde die Brenzschleimsäure schon 1780 von Scheele beobachtet; Pelouze ermittelte 1834 ihre Zusammensetzung, die Constitutionsformel wurde von A. v. Baeyer aufgestellt.

Aethylester $C_4H_3O.COOC_2H_5$, F. 34°, Kp. 210°, Chlorid $C_4H_3O.COCl$, Kp. 170°, das Amid $C_4H_3O.CONH_2$ bildet mit PCl_3 Furfuronitril $C_4H_3O.CN$, das auch aus Furfuraldoxim (S. 712) durch H_2O-Abspaltung entsteht. Anhydrid, F. 73° (B. **34**, 2505); Hydrazid, F. 80°; Azid, F. 62° (J. pr. Ch. [2] **65**, 20).

Mit Bromdampf bildet Brenzschleimsäure ein Tetrabromid $C_4H_3Br_4$ $O.CO_2H$, das durch Chromsäure zu Dibrombernsteinsäure oxydirt wird. Beim Eindampfen von Brenzschleimsäure mit Bromwasser entsteht Fumarsäure; mit Ueberschuss von Brom- oder Chlorwasser entstehen Mucobrom- oder Mucochlorsäure (s. Bd. I). Durch Erhitzen des Tetrabromids oder Bromiren von Brenzschleimsäure in Eisessig entsteht **α-Brombrenzschleimsäure** $C_4H_2BrO.COOH$, F. 184° (B. **19**, R. 241). **β-Brombrenzschleimsäure**, F. 129°, wird aus zwei Dibrombrenzschleimsäuren (B. **17**, 1759) durch Behandlung mit Zink gewonnen.

β(?)-Nitrobrenzschleimsäure $C_4H_2(NO_2)O.COOH$, F. 185°, entsteht durch Nitriren von Sulfobrenzschleimsäure oder Dehydroschleimsäure (C. 1902 I, 907) und durch Oxydation von *Nitrofurfurannitroaethylen* $C_4H_2(NO_2)O.CH:CH.NO_2$ (B. **18**, 1362); Aethylester, F. 101°, aus Brenzschleimsäureester mit rauch. Salpetersäure und Essigsäureanhydrid, giebt durch Reduction mit Al-amalgam: **Aminobrenzschleimsäureester** $C_4H_2O(NH_2)CO_2C_2H_5$, dessen Acetylderivat durch Pottasche zu Acetaminobrenzschleimsäure verseift wird (C. 1902 II, 1097; 1903 II, 292).

α,α₁-Furfurandicarbonsäure, Dehydroschleimsäure $C_4H_2O.(CO_2H)_2$ entsteht beim Erhitzen von Schleimsäure oder Zuckersäure mit Salzsäure, conc. Bromwasserstoffsäure oder conc. Schwefelsäure, ist schwer löslich in Wasser und zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Brenzschleimsäure; die Ester sind sämmtlich fest und zeigen interessante Schmelzpunktsregelmässigkeiten: Dimethylester, F. 112°, $Kp._{15}$ 155°, Diaethylester, F. 47°, $Kp._{15}$ 168°, Chlorid, F. 80°. Im Gegensatz zur Brenzschleimsäure wird die Dehydroschleimsäure durch Na-amalgam leicht zu einer Dihydrosäure reducirt (C. 1901 II, 271; B. **34**, 3446). **α,β₁-Furfurandicarbonsäure**, F. 266°, Dimethylester, F. 110°, entsteht aus Bromcumalinsäureester mit Kali (B. **34**, 1992):

$$\begin{matrix} CH{-}O{-}CO \\ CO_2R.\ddot{C}{-}CH{=}\dot{C}Br \end{matrix} \xrightarrow{KOH} \begin{matrix} CH{-}O{-}CCOOH \\ CO_2H.\ddot{C}{-\!-\!-}\ddot{C}H \end{matrix}.$$

Homologe Furfurancarbonsäuren entstehen synthetisch aus γ-Diketoncarbonsäuren durch H_2O-Abspaltung:

α-Methylbrenzschleimsäure $C_4H_2(CH_3)O.COOH$, F. 109°, wird aus Methylfurfurol durch Oxydation erhalten; ihr Chlorid, F. 28°, Kp. 202°, giebt beim Bromiren ein Dibromsubstitutionsproduct, das beim Behandeln mit Wasser **Aldehydobrenzschleimsäure** $C_4H_2O(COOH)(CHO) + H_2O$, F. 202°, liefert, die durch Oxydation in Dehydroschleimsäure (s. o.) übergeht (C. 1898 I, 933); durch Bromwasser wird die Methylbrenzschleimsäure zu Acetylacrylsäure $CH_3COCH:CH.COOH$ gespalten (B. **28**, 452).

Uvinsäure, α,α₁-Dimethylfurfuran-β-carbonsäure, Pyrotritarsäure $C_4H(CH_3)_2O.COOH$, F. 135°, entsteht 1. aus Acetonylacetessigester $CH_3.CO.CH_2$.

$CH(CO_2R).COCH_3$ (Bd. I), 2. aus Carbopyrotritar- und Methronsäure (s. u.) durch CO_2-Abspaltung, 3. durch trockene Destillation von Weinsäure, 4. aus Brenztraubensäure durch längeres Kochen mit Barytwasser oder Natriumacetat (neben Uvitinsäure vgl. S. 349). Beim Erhitzen mit Wasser auf 150—160° wird sie in CO_2 und Acetonylaceton, beim raschen Erhitzen für sich in CO_2 und Dimethylfurfuran (S. 711) gespalten.

α,β₁-Dimethylfurfuran-β-carbonsäure, F. 122°, entsteht 1. ähnlich der αβ₁-Furfurandicarbonsäure (S. 714) aus Bromisodehydracetsäure (Bromdimethylcumalinsäure s. Bd. I) statt der erwarteten α,β₁-Dimethyl-β,α₁-furfurandicarbonsäure; 2. durch Condensation von Acetessigester mit Chloraceton; 3. aus dem Condensationsproducte von Acetondicarbonsäureester und Chloraceton, der **β₁-Methylfurfuran-α-essig-β-carbonsäure** $C_4HO(CH_3)(CH_2.CO_2H)(CO_2H)$, F. 196°, durch Abspaltung von CO_2 (B. **35**, 1545). Die letztere Säure ist stellungsisomer mit der Methronsäure (s. u.).

α,α₁-Methylphenylfurfuran-β-carbonsäure $C_4H(CH_3)(C_6H_5)O.CO_2H$, F. 181°, aus Acetophenonacetessigester $C_6H_5.CO.CH_2.CH(CO_2R)CO.CH_3$ (B. **17**, 2764), zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Methylphenylfurfuran.

α,α₁-Dimethylfurfuran-β,β₁-dicarbonsäure, Carbopyrotritarsäure $C_4O(CH_3)_2(CO_2H)_2$, F. 261°, entsteht aus Diacetbernsteinsäureester beim Kochen mit verd. SO_4H_2 (Knorr, B. **17**, 2864; **22**, 146). Die Carbopyrotritarsäure zersetzt sich bei höherer Temperatur in CO_2 und Pyrotritarsäure.

Methronsäure, *α-Methylfurfuran-α₁-essig-β-carbonsäure* $C_8H_8O_5$, F. 204°, ist isomer mit Carbopyrotritarsäure und liefert durch CO_2-Abspaltung ebenfalls Pyrotritarsäure. Sie entsteht 1. aus Acetessigester und bernsteinsaurem Natron bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid (B. **18**, 3410), eine Reaction, die man etwa folgender Art formuliren kann (B. **39**, 2129):

$$\begin{array}{l} CO_2H.CH_2+CO(CH_3)CH_2CO_2R \\ | \\ CH_2{-}COOH+CH_2(CO_2R)COCH_3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CO_2H.C{=}C{-}CH_3+CH_3CO_2H \\ \quad | \quad\; >O \\ HC{=}C{-}CH_2CO_2H+HO.COCH_3 \end{array}$$

In analoger Weise giebt Acetessigester und Brenzweinsäure Methylmethronsäure.

2. Durch Condensation von Acetessigester mit Glyoxal neben der CO_2 ärmeren Sylvanessigsäure (B. **21**, R. 636; **22**, 152; A. **250**, 166).

Hydrofurfurane: Nur wenige Hydrofurfuranderivate sind durch Reduction von Furfuranen erhalten worden, z. B. Tetrahydro-α,α₁-methylphenylfurfuran $C_4H_6(CH_3)(C_6H_5)O$, Kp. 230°, aus Methylphenylfurfuran (S. 711), Tetrahydrodiphenylfurfuran (B. **23**, R. 744). Durch Reduction der Dehydroschleimsäure (S. 714) mit Na-amalgam bei 0° im CO_2-Strom erhält man die sog. α-(cis)-**Dihydro-α,α₁-furfurandicarbonsäure**: $\begin{array}{l} CH{-}CHCO_2H \\ \| \qquad >O \\ CH{-}CHCO_2H \end{array}$, F. 150°, die in alkalischer Lösung zu der β-(cistrans-)Form, F. 179°, umgelagert wird. Letztere kann mittelst Cinchonin in ihre optisch activen Componenten, F. 144°, zerlegt werden. Mit Brom verbinden sich beide Säuren zu Dibromiden, die durch Behandeln mit Barytwasser Brenzschleimsäure liefern. Bei längerem Kochen mit Alkali liefern die α- und β-Säure **γ-Dihydrofurfurandicarbonsäure** $\begin{array}{l} CH_2{-}CHCO_2H \\ | \qquad >O \\ CH{=}CCO_2H \end{array}$ (?); im Gegensatz zu der α- und β-Säure wird diese Säure durch Na-amalgam weiter zu **Tetrahydrofurfuran-α,α₁-dicarbonsäure** $C_4H_6O(CO_2H)_2$, α-Form, F. 95°, β-Form, F. 124°, reducirt (C. 1901 II, 271; 1905 I, 1558).

Synthetisch durch Reduction von Erythrit entsteht **Dihydrofurfuran** C_4H_6O, Kp. 67°, welches durch PCl_5 in Furfuran übergeführt wird (Bull. soc. chim. **35**, 418). α-**Methyldihydrofurfuran** $C_4H_5(CH_3)O$ entsteht aus Acetopropylalkohol (s. Bd. I u. B. **22**, 1196). $\alpha\alpha_1$-**Diphenyldihydrofurfuran** $C_4H_4(C_6H_5)_2O$, F. 89°, erhält man aus α-Phenylcinnamenylacrylsäuredibromid (S. 607) mit Alkalien (A. **306**, 210). Weitere **Dihydrofurfuranderivate** wurden synthetisch aus α-Chlorcrotonsäureester und Chlorfumarsäureester durch Condensation mit Natracetessigester und Natriumbenzoylessigester erhalten (B. **29**, R. 859).

Tetrahydrofurfurane sind das Tetramethylenoxyd $\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O$ und dessen Abkömmlinge, welche sich aus αδ-Glycolen oder entsprechenden ungesättigten Verbindungen bilden (A. **308**, 168; C. 1899 II, 1109); Keto- und Diketotetrahydrofurfurane sind die γ-Lactone, wie Butyrolacton $\begin{matrix} CH_2-CO \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O$, und die Anhydride der Bernsteinsäurereihe, wie $\begin{matrix} CH_2-CO \\ CH_2-CO \end{matrix}\!\!>\!O$ u. a. m.; metamer mit letzteren ist die Tetronsäure $\begin{matrix} CO-CH_2 \\ CH_2-CO \end{matrix}\!\!>\!O$ (s. Bd. I) und ihre Abkömmlinge, sowie die α-Ketolactone der Formel: $\begin{matrix} CO.CO- \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O$, welche durch Condensation von α-Ketonsäuren mit Aldehyden erhalten werden (B. **31**, 2218). **β,β'-Diketotetrahydrofurfuran-αα'-dicarbonsäurediaethylester** $\begin{matrix} CO.CH-CO_2C_2H_5 \\ | \quad >O \\ CO.CH-CO_2C_2H_5 \end{matrix}$, F. 189°, entsteht durch Condensation von Oxalester und Aethylglycolsäureester mittelst Natriumaethylat (C. 1906 II, 1433).

2. Thiophengruppe[1].

Das Thiophen C_4H_4S, seiner Constitution nach ein Analogon des Furfurans C_4H_4O, zeigt die grösste Aehnlichkeit mit dem Benzol; es kann als Benzol aufgefasst werden, in welchem eine der drei Acetylengruppen –CH:CH– durch Schwefel vertreten ist. Durch Ersatz der H-Atome im Thiophen durch andere Elemente oder Gruppen leiten sich zahlreiche, den Benzolderivaten ganz analoge Verbindungen ab. Alle Thiophenverbindungen zeigen die Eigenschaft, beim Vermengen mit wenig Isatin und conc. SO_4H_2 (zweckmässig unter Zusatz eines Oxydationsmittels vgl. B. **37**, 1244) eine intensiv dunkelblaue Färbung, die sog. *Indopheninreaction*, zu geben (B. **16**, 1473).

Geschichte: Das Thiophen sowie die methylirten Thiophene sind stets Begleiter der technisch aus dem Steinkohlenteer gewonnenen Benzolkohlenwasserstoffe (s. u.), man hat daher vor der Entdeckung des Thiophens die Indopheninreaction für ein Kennzeichen der Benzolkohlenwasserstoffe gehalten. 1883 beobachtete V. Meyer an einem aus Benzoësäure dargestellten Benzolpräparat das Ausbleiben dieser Reaction, sowie dass dieselbe durch eine schwefelhaltige Beimengung des technischen Benzols hervorgerufen wird. Dies führte ihn zur Entdeckung des Thiophens, dessen Constitution und nahe Beziehungen zum Furfuran und Pyrrol von demselben Forscher erkannt wurden. Ein schon längst entdecktes Thiophen-

---

[1]) V. Meyer: die Thiophengruppe (1888).

derivat ist das Thionessal (Laurent 1841), das indessen erst 1891 von Baumann und Fromm als Tetraphenylthiophen aufgefasst wurde.

Synthetische Bildungsweisen von Thiophenderivaten aus γ-Dicarbonylverbindungen sind bereits S. 709 besprochen worden. Hervorgehoben sei noch die leichte Umwandlung von γ-Ketonsäuren mit P_2S_5 in Oxythiophene; mit P_2S_3 entstehen durch Reduction der primären Oxythiophene: Thiophene (B. **19**, 551; **23**, 1495):

$$\begin{matrix} CH_2{-}COCH_3 \\ CH_2{-}COOH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH{=}C(CH_3) \\ CH{=}C(OH) \end{matrix}\!\!>\!S \longrightarrow \begin{matrix} CH{=}C(CH_3) \\ CH{=}CH \end{matrix}\!\!>\!S$$

Laevulinsäure — 1,4-Oxythiotolen — 1-Thiotolen.

Thiophen C_4H_4S, Kp. 84°, D_{23} 1,062, findet sich im Steinkohlenteer und Braunkohlenteer (B. **28**, 492), ebenso wie die Methylthiophene und zwar sind die einzelnen Thiophene in den entsprechenden käuflichen Benzolkohlenwasserstoffen (gegen 0,6 pct.) enthalten, da sie dieselben Kochpunkte besitzen (S. 718): das Thiophen im Benzol, Methylthiophene im Toluol u. s. w. In reichlicher Menge entsteht das Thiophen durch Erhitzen eines Gemenges von bernsteinsaurem Natrium und Phosphortrisulfid (Volhard und Erdmann, B. **18**, 454).

$$\begin{matrix} CH_2{-}CO_2Na \\ CH_2{-}CO_2Na \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH{=}CH \\ CH{=}CH \end{matrix}\!\!>\!S.$$

Auch andere Körper wie Crotonsäure, Buttersäure, Paraldehyd geben beim Erhitzen mit Phosphorsulfiden Thiophen; es entsteht ferner beim Leiten von Aethylsulfid durch glühende Röhren, Leuchtgas über Pyrit (FeS_2), Acetylen oder Aethylen über kochenden Schwefel. Ebenso geben Olefinbenzole beim Erhitzen mit Schwefel phenylirte Thiophene, so Styrol: Diphenylthiophen, Stilben: Tetraphenylthiophen; Acetylendicarbonsäure liefert Thiophentetracarbonsäure (B. **28**, 1635; **30**, 110).

Aus dem technischen Benzol wird Thiophen durch Ausschütteln mit wenig conc. SO_4H_2 (4—10 pct.) gewonnen (B. **17**, 792), und kann demselben auch durch Kochen mit Quecksilberacetat entzogen werden, wobei das Thiophen als Thiophenquecksilberoxyacetat $C_4H_2S(HgOCOCH_3)$. HgOH gefällt wird; letzteres wird durch Kochen mit Salzsäure glatt in Thiophen und Quecksilberchlorid gespalten (B. **32**, 758; **38**, 2208).

Thiophen ist eine farblose, benzolähnlich riechende Flüssigkeit. In einer Mischung fester Kohlensäure mit Aether erstarrt es krystallinisch. Durch Natrium wird es auch beim Kochen nicht verändert. Mit SO_4H_2 und Isatin gemengt giebt es eine dunkelblaue Färbung, ebenso mit Schwefelsäure und Phenanthrenchinon in Eisessig (Reaction von Laubenheimer B. **19**, 673; **37**, 3348).

Thiophen kann seiner Formel nach als cyclisches Diolefinsulfid aufgefasst werden; es zeigt jedoch nicht die Additionsfähigkeit normaler Alkylsulfide für Jodmethyl, Sauerstoff u. s. w. Durch Permanganat wird es leicht angegriffen. Durch Erhitzen mit Piperidin auf 200° wird das Thiophen unter Abspaltung des Schwefels in eine Base übergeführt, die durch Reduction *Tetramethylendipiperidin* $C_5H_{10}N(CH_2)_4NC_5H_{10}$ liefert (B. **28**, 2217).

Um einen Ueberblick über die weitgehende Analogie zu geben, welche zwischen den physikalischen Eigenschaften der Körper der *Thiophen*reihe und denen der *Benzol*reihe besteht, sind in der folgenden Tabelle die Koch- oder Schmelzpunkte einer Reihe von Vertretern beider Gruppen zusammengestellt:

Benzolreihe	Kp.	*Thiophenreihe*	Kp.
Benzol (S. 50)	80,5°	Thiophen	84°
Toluol (S. 57)	110,3°	Thiotolen	113°
p-Xylol (S. 58)	138°	1,4-Thioxen	135°
Isopropylbenzol (S 59)	153°	Isopropylthiophen	154°
Diphenyl (S. 528)	254°	Dithiënyl	266°
Diphenylmethan (S. 540)	261°	Dithiënylmethan	267°
Chlorbenzol (S. 63)	132°	α-Chlorthiophen	130°
p-Dichlorbenzol (S. 63)	172°	Dichlorthiophen	170°
Brombenzol (S. 63)	155°	α-Bromthiophen	150°
Tetrabrombenzol (S. 63)	329°	Tetrabromthiophen	326°
p-Dinitrobenzol (S. 72)	299°	Dinitrothiophen	290°
Benzoësäure (S. 267)	250°	α-Thiophencarbonsäure	260°
Benzonitril (S. 279)	191°	Thiophennitril	190°
Acetophenon (S. 260)	202°	Acetothiënon	213°
Benzophenon (S. 544)	307°	Thiënon	326°
Zimmtsäure (S. 403)	F. 133°	Thiënylacrylsäure	F. 138°

1. Homologe Thiophene. Homologe Thiophene entstehen, ausser auf synthetischem Wege aus γ-Dicarbonylverbindungen, nach Methoden ganz ähnlicher Art aus Thiophen, wie die entsprechenden Benzolkohlenwasserstoffe aus Benzol gebildet werden, so aus Jodthiophen und Jodalkyl mittelst Natrium, Thiophen mit Alkylbromiden und $AlCl_3$ u. a. m. Das Verhalten der Thiophenhomologen bei der Oxydation u. s. w. entspricht demjenigen der Benzolhomologen.

α-Methylthiophen, α-Thiotolen aus Jodthiophen und Jodmethyl mit Natrium, giebt bei der Oxydation α-Thiophencarbonsäure. **β-Methylthiophen, β-Thiotolen,** aus brenzweinsaurem Natron und P_2S_3. Beide Thiotolene sind Begleiter des Steinkohlenteertoluols. Ebenso finden sich **Dimethylthiophene** oder **Thioxene** im rohen Xylol (B. **29**, 2560). 1,2-**Dimethylthiophen,** Kp. 136°. 1,3-**Dimethylthiophen,** Kp. 138°. 1,4-**Thioxen,** Kp. 135°. 2,3-**Dimethylthiophen,** Kp. 145°. **Isopropylthiophen,** Kp. 154°, entsteht aus Thiophen und Isopropylbromid mit Aluminiumchlorid.

α-Phenylthiophen, F. 41°, aus β-Benzoylpropionsäure (B. **19**, 3140), α,α₁-**Diphenylthiophen,** F. 153°, entsteht aus Diphenacyl mit P_2S_5 oder aus Styrol oder Zimmtsäure mit Schwefel (B. **28**, 890) neben α,β₁-**Diphenylthiophen,** F. 119°. **Tetraphenylthiophen, Thionessal** $C_4(C_6H_5)_4S$, F. 184°, aus Thiobenzaldehyd oder thiobenzoësaurem Natrium durch Erhitzen, ferner aus Stilben und Schwefel (A. **38**, 320; B. **24**, 3310; **36**, 534), ähnlich wie Thiophen aus Aethylen und Schwefel.

Dithiënyl $C_4H_3S.C_4H_3S$, F. 83°, Kp. 266°, wird wie Diphenyl beim Leiten von Thiophendampf durch glühende Röhren gewonnen. Ein isomeres α,α-**Dithiënyl,** F. 33°, ist aus Thiophen durch Einwirkung von Schwefelsäure und aus α-Jodthiophen mit Silber (B. **27**, 2919; **28**, 2385) erhalten worden. **Dithiënylmethan** $(C_4H_3S)_2CH_2$, F. 43°, Kp. 267°, wird aus Thiophen und Methylal, **Thiënyldiphenylmethan** $(C_4H_3S).CH(C_6H_5)_2$, F. 63°, Kp. 335°, aus Thiophen und Benzhydrol dargestellt. **Thiënyltriphenylmethan** $(C_6H_5)_3C(C_4H_3)S$, F. 237°, aus Triphenylcarbinol und Thiophen mit P_2O_5; ebenso lassen sich die homologen Thiophene mit Triphenylcarbinol condensiren (B. **29**, 1402). **Dithiënylphenylmethan** $C_6H_5CH(C_4H_3S)_2$, F. 75°, ist durch Condensation von Benzaldehyd und Thiophen gewonnen

worden (B. **29**, 2205). as-**Dithiënylaethan** $CH_3CH(C_4H_3S)_2$, Kp. 270—280°, sym-**Dithiënylaethylen** $(C_4H_3S)CH:CHC_4H_3S$, F. 125°, s. B. **30**, 2041.

2. Halogenderivate: Chlor und Brom wirken auf Thiophene schon in der Kälte und zwar viel energischer als auf die Benzole ein, ebenso Jod bei Gegenwart von HgO. Alle Halogene treten zunächst in die α-Stellung. Durch Oxydation gebromter Thiophene mit stark abgekühlter conc. Salpetersäure entstehen unter Ringspaltung: Dibrommaleïnsäure, Bromcitraconsäure, Dibromacetylacrylsäure u. s. w. (B. **24**, 74, 1347). α-Alkylthiophene liefern beim Chloriren und Bromiren auch in der Siedehitze und im Sonnenlicht fast ausschliesslich Kernsubstitutionsproducte; dagegen findet beim β-Methylthiophen, besonders in der Wärme, vorwiegend Substitution in der Seitenkette statt (C. 1905 II, 1796).

α-Chlorthiophen C_4H_3ClS, Kp. 130°. **Dichlorthiophen** $C_4H_2Cl_2S$, Kp. 170°. **Tetrachlorthiophen** C_4Cl_4S, F. 36°, Kp. 220—240°. **α-Bromthiophen**, Kp. 150°. **α,α₁-Dibromthiophen**, Kp. 211°, die Bildung des letzteren kann zur Abscheidung allen Thiophens aus thiophenhaltigem Benzol mittelst Brom dienen (B. **18**, 1490). **Tribromthiophen**, F. 29°, Kp. 260°. **Tetrabromthiophen** C_4Br_4S, F. 112°, Kp. 326°, bildet sich auch durch energische Bromirung substituirter Thiophene unter Verdrängung der Substituenten (B. **26**, 2457). **α-Jodthiophen** C_4H_3JS, Kp. 182° (J. pr. Ch. [2] **65**, 5).

3. Nitroderivate: Die Nitrirung des Thiophens durch Salpetersäure verläuft ebenfalls sehr energisch; zur Mässigung der Reaction leitet man mit Thiophendampf beladene Luft in rauchende Salpetersäure, wobei Mono- und Dinitrothiophen entstehen (B. **17**, 2648). Glatter verläuft die Nitrirung mittelst Benzoylnitrat (S. 273) in Tetrachlorkohlenstoff (B. **39**, 3801).

Nitrothiophen $C_4H_3(NO_2)S$, F. 44°, Kp. 225°. **Dinitrothiophen** $C_4H_2(NO_2)_2S$, F. 52°, Kp. 290°; die alkalische Lösung des letzteren wird durch Kalilauge dunkelrot gefärbt, die gleiche Färbung beim technischen Dinitrobenzol rührt von beigemengtem Dinitrothiophen her (B. **17**, 2778).

4. Amidoderivate: Die Reduction der Nitrothiophene findet weit schwieriger statt, als die der Nitrobenzole. Nitrothiophen wird durch Einwirkung von Zink und HCl auf die verdünnte alkoholische Lösung (B. **18**, 1490) in

Amidothiophen, Thiophenin $C_4H_3(NH_2)S$ übergeführt, ein hellgelbes, an der Luft verharzendes Oel; sein HCl-Salz bildet zerfliessliche Nadeln. Es lässt sich nicht diazotiren. Mit Salzen des Diazobenzols bildet Thiophenin gemischte Azofarbstoffe, wie $C_6H_5N:N.C_4H_2S.NH_2$ (B. **18**, 2316). Acetylamidothiophen $(C_4N_3S)NHCOCH_3$ erhält man auch aus Acetothiënonoxim $(C_4H_3S).C(NOH)CH_3$ (s. u.) durch Beckmann'sche Umlagerung (Ch. Ztg. **23**, 266). α-Thiënylurethan $(C_4H_3S)NHCO_2C_2H_5$, F. 48°, aus α-Thiophencarbonsäureazid (S. 720) mit Alkohol, wird bei der Verseifung zersetzt (J. pr. Ch. [2] **65**, 1).

5. Sulfosäuren: Thiophensulfosäuren entstehen wie Benzolsulfosäuren aus Thiophen und Schwefelsäure, jedoch muss die Einwirkung durch Verdünnen des Thiophens mit Petrolaether, Benzol (S. 717) oder dergl. gemässigt werden. Ferner werden Thiophensulfosäuren aus Thiënylketonen durch Verdrängung der Ketongruppen durch Sulforeste gewonnen (B. **19**, 674, 1620, 2623; **29**, 2562).

6. Oxythiophene: Oxythiophen ist nicht bekannt. **α-Oxy-α₁-methylthiophen, Oxythiotolen** $C_4H_2(CH_3)(OH)S$ entsteht synthetisch aus Laevulinsäure (S. 717). **α-Thiënylsulfhydrat** $(C_4H_3S)SH$, Kp. 166°, wird durch Reduction des α-Thiophenylsulfosäurechlorides $(C_4H_3S)SO_2Cl$ gewonnen und

findet sich im Rohproduct der Thiophendarstellung aus Bernsteinsäure und P_2S_5.

7. Alkohole: Tertiäre α-Thiënylcarbinole: $(C_4H_3S)C(OH)R_2$ wie **Dimethyl-, Methylphenyl- und Diphenyl-α-thiënylcarbinol**, F. 33°, 50° und 125°, sind durch Umsetzung von α-Thiënylmagnesiumjodid $(C_4H_3S.)MgJ$ mit Ketonen erhalten worden (C. 1908 I, 1784).

8. Aldehyde und Ketone: **α-Thiophenaldehyd** $C_4H_3S.CHO$, Kp. 198°, entsteht durch Einwirkung von α-Thiënylmagnesiumjodid auf Orthoameisensäureester (C. 1911 I, 1852), durch Erhitzen von Thiënylglyoxylsäure (s. u.), sowie aus α-Chlorglutaconsäuredialdehyd $CHO.CCl:CH.CH_2CHO$ (Bd. I) mit Schwefelwasserstoff (B. **38**, 1651); über Thiophenaldoxime s. B. **24**, 47; **25**, 2588. Schon durch den Sauerstoff der Luft giebt der Aldehyd: α-Thiophencarbonsäure; mit wässeriger Kalilauge entsteht, wie beim Benzaldehyd und Furfurol, die Säure und der Alkohol: $2C_4H_3S.CHO + KOH = C_4H_3S.CO_2K + C_4H_3S.CH_2(OH)$; der α-Thiophenalkohol, Kp. 207°, ist eine aromatisch riechende Flüssigkeit. Mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid condensirt sich der Thiophenaldehyd zu Thiënylacrylsäure $C_4H_3S.CH:CH.CO_2H$, F. 138°, welche der Zimmtsäure entspricht. Mit Ammoniak liefert er ein dem Hydrobenzamid (S. 252) entsprechendes Hydramid $(C_5H_4S)_3N_2$, F. 111°.

Ketonderivate des Thiophens entstehen sehr leicht aus Säurechloriden und Thiophen mittelst Aluminiumchlorid: **α-Thiënylmethylketon**, *Acetothiënon* $C_4H_3S.COCH_3$, Kp. 213°, bildet durch Oxydation mit Chamäleon zunächst **Thiënylglyoxylsäure** $C_4H_3S.CO.CO_2H$, F. 91°, dann α-Thiophencarbonsäure. Ueber Condensationsproducte des Acetothiënons mit Oxalester vgl. B. **24**, 232, R. 627, 952. **Dithiënylketon**, *Thiënon* $CO(C_4H_3S)_2$, F. 88°, Kp. 326°, entsteht aus Thiophen und $COCl_2$. **Thiënylphenylketon** $C_4H_3S.CO.C_6H_5$, F. 55°, Kp. 360°, aus Thiophen, Benzoylchlorid und $AlCl_3$. Ueber bromirte Thiophenketone s. B. **28**, 1804.

8. Thiophencarbonsäuren: Die Carbonsäuren des Thiophens werden wie die Benzolcarbonsäuren gewonnen: 1. durch Oxydation der Alkylthiophene mit alkalischem Chamäleon. Dabei entsteht aus α-Aethylthiophen zunächst Thiënylglyoxylsäure (s. o.), welche weiter zur Thiophencarbonsäure oxydirt wird; 2. aus Jod-(Brom-)thiophenen mit Chlorkohlensäureester und Natrium, oder aus Thiophen mit Chlorkohlensäureester oder Harnstoffchlorid und $AlCl_3$.

α-Thiophencarbonsäure $C_4H_3S.COOH$, F. 126°, Kp. 260°, entsteht aus α-Jodthiophen mit Chlorkohlensäureester und Na-amalgam, aus Aceto- oder Propiothiënon $(C_4H_3S)COC_2H_5$ durch Oxydation mit Permanganat (J. pr. Ch. [2] **65**, 6), sowie auch beim Erhitzen von Schleimsäure mit Schwefelbaryum (vgl. S. 710). Ihr Nitril $C_4H_3S.CN$ entsteht durch Destillation von α-Thiophensulfosäure mit CNK oder aus Thiophenaldoxim (s. o.) durch Wasserabspaltung (B. **25**, 1311); Aethylester, $Kp._{25}$ 115°, Hydrazid, F. 136°, Azid, F. 37° (J. pr. Ch. [2] **65**, 1). **β-Thiophencarbonsäure**, F. 138°, aus β-Methylthiophen. 1,2-**Thiophendicarbonsäure** $C_4H_2S(COOH)_2$, F. 260° u. Zers., bildet ähnlich der Phtalsäure mit Resorcin ein *Fluorescein*. 1,3-Säure, F. 118°; 1,4-Säure sublimirt bei 300° und giebt bei der Reduction mit Natriumamalgam: 1,4-**Tetrahydrothiophendicarbonsäure** $C_4H_6S.(COOH)_2$, F. 162°, welche ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen reducirt, und sich ganz ähnlich den Hydrophtalsäuren (S. 457) verhält (B. **19**, 3274). **Thiophentetracarbonsäuremethylester** $C_4(COOCH_3)_4S$, F. 127°, wird durch Erhitzen von Acetylendicarbonsäuremethylester mit Schwefel im Rohr auf 150—155° erhalten (B. **28**, 1635).

Aus zwei Thiophenkernen mit zwei gemeinsamen C-Gliedern besteht das **Thiophten** $\begin{array}{c}CH—C—CH\\ \ddot{C}H-S-\ddot{C}-S-\ddot{C}H\end{array}$, Kp. 225°, das aus Citronensäure durch Erhitzen mit P_2S_3 sowie durch Einwirkung von Schwefel auf Acetylen in der Hitze gebildet wird (B. **19**, 2444; C. 1908 I, 1279).

Tetrahydrothiophene sind das Tetramethylensulfid $\begin{array}{l}CH_2-CH_2\\ CH_2-CH_2\end{array}\!\!>S$ und dessen Homologe, die aus 1,4-Dihalogenparaffinen durch Einwirkung von K_2S erhalten werden (B. **43**, 545, 3220).

3. Selenophen: Den Thiophenen analog zusammengesetzt sind die Selenophene, welche an Stelle des Schwefels ein Selenatom enthalten.

Das **Selenophen** $\begin{array}{l}CH=CH\\ CH=CH\end{array}\!\!>Se$, gelbliche Flüssigkeit, $Kp._{250}$ 148° (?), entsteht durch Erhitzen von Natriumsuccinat mit Phosphortriselenid (C. 1910 I, 837) und bildet sich ferner wahrscheinlich beim Durchleiten von Selenaethyl durch glühende Röhren (B. **18**, 1772). **α,α_1-Dimethylselenophen, Selenoxen** $C_4H_2(CH_3)_2Se$, Kp. 153—155°, entsteht aus Acetonylaceton mit Phosphorselenid (B. **18**, 2255); durch Isatin und SO_4H_2 werden die Selenophene carminrot gefärbt und geben auch die Laubenheimer'sche Reaction (S. 717).

4. Pyrrolgruppe[1].

Im Pyrrol C_4H_5N ist die viergliedrige Kohlenstoffkette durch die zweiwertige Imidgruppe zum Ring geschlossen. Es ist demnach ein secundäres Amin, hat indessen, ebenso wie seine Derivate, nur schwach ausgeprägten basischen Character (vgl. S. 723). Andrerseits zeigen die Pyrrolkörper in ihrem Verhalten vielfach Aehnlichkeit mit den Phenolen, der Imidwasserstoff lässt sich leicht durch Kalium ersetzen; durch Einwirkung von CO_2 oder CCl_4 auf das so gewonnene Pyrrolkalium entstehen, der Kolbe'schen Salicylsäuresynthese analog, Pyrrolcarbonsäuren. Auffallend ist die grosse Reactionsfähigkeit der Methinwasserstoffe im Pyrrol, welche mit gleicher und teilweise noch grösserer Leichtigkeit wie der Imidwasserstoff durch die verschiedensten Gruppen und Atome vertreten werden können. Die Constitution des Pyrrols, sowie seine Beziehungen zum Furfuran und Thiophen ergeben sich (S. 709) aus den synthetischen Bildungsweisen aus γ-Dicarbonylverbindungen.

Sehr bemerkenswert ist die Umkehrung dieser Synthesen: die Spaltung des Pyrrolrings durch Einwirkung von Hydroxylamin, wobei Dioxime gebildet werden. So entsteht aus Pyrrol Succindialdoxim (B. **22**, 1968; Ch. Ztg. **24**, 857):

$$\begin{array}{l}CH=CH\\ CH=CH\end{array}\!\!>NH + 2H_2N.OH = \begin{array}{l}CH_2.CH:N.OH\\ CH_2.CH:N.OH\end{array} + NH_3.$$

Gleicherweise reagiren die homologen Pyrrole, wie α-Methylpyrrol, β-Isopropylpyrrol u. a. Man kann diese Spaltung zur Bestimmung der Stellung der Substituenten in den homologen Pyrrolen benutzen, indem

[1]) Ciamician: Il Pirrolo ed i suoi derivati, Roma 1888; vgl. auch B. **37**, 4200.

die α-Alkylpyrrole Oxime von Ketonen geben, die β-substituirten dagegen Aldoxime, welche leicht in zweibasische Säuren übergeführt werden können (B. **24**, R. 649, 830).

Im Gegensatz zum Furfuran und Thiophen ist bei der Formulirung des Pyrrols die Möglichkeit einer Wasserstoffverschiebung gegeben, sodass neben der normalen Formel I die desmotropen Formeln II und III in Betracht kommen:

$$\text{I.}\ \begin{matrix}\text{CH} - \text{CH}\\ \ddot{\text{C}}\text{H.NH.}\ddot{\text{C}}\text{H}\end{matrix} \qquad \text{II.}\ \begin{matrix}\text{CH}=\text{CH}\\ \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{.N:}\dot{\text{C}}\text{H}\end{matrix} \qquad \text{III.}\ \begin{matrix}\text{CH}_2-\text{CH}\\ \dot{\text{C}}\text{H:N.}\ddot{\text{C}}\text{H}\end{matrix}.$$

Von Formel II leitet sich zweifellos das Pentachlorpyrrol (S. 726) ab. Auch die Nitroso-, Nitro- und Benzolazopyrrole (S. 726, 727) sind vielleicht auf die Desmotropieformeln II und III zu beziehen. Vgl. auch Indol und Indolenin (S. 746).

Die Stellung von Substituenten in den Methingruppen des Pyrrols wird ähnlich wie beim Furfuran und Thiophen durch Zahlen 1, 2, 3, 4 oder Buchstaben α, α_1, β, β_1 bezeichnet (vgl. S. 710). Derivate, in denen das Imidwasserstoffatom ersetzt ist, werden als *n- (oder N-) Derivate* von den *C-Derivaten* unterschieden.

Wie die Furfuranderivate wegen ihrer Beziehungen zu den Kohlehydraten (vgl. S. 711, 713), so besitzen die Pyrrole und Hydropyrrole physiologisches Interesse wegen ihrer Beziehung zu den Eiweisskörpern — vgl. Bildung von Pyrrolderivaten aus Tieröl (s. u.), aus Leim (s. u.), aus Blut- und Blattfarbstoff (vgl. Haemopyrrol, Phonopyrrolcarbonsäure und Bd. I) — sowie zu einigen Alkaloïden — vgl. Cocaalkaloïde und Nicotin (S. 731).

Pyrrol, Kp. 131°, $D._{20}$ 0,9752, hat seinen Namen erhalten wegen der Eigenschaft, einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan feuerrot (πυῤῥός) zu färben.

Es ist zuerst im Steinkohlenteer und im Knochenteer aufgefunden worden (Runge 1834, Anderson 1858) und findet sich auch in den Destillationsproducten bituminöser Schiefer.

Der von stark basischen Substanzen (wesentlich Pyridinbasen) befreite Teil des *Knochenöls* besteht aus Nitrilen von Fettsäuren, die durch Verseifen mit Kali abgetrennt werden, ferner aus Benzolkohlenwasserstoffen und Pyrrol mit seinen Homologen. Das Pyrrol wird aus dem bei 115 bis 130° kochenden Teil des Oeles durch Ueberführung in festes Pyrrolkalium abgeschieden. Das durch Destillation von fettfreiem Knochenleim gewonnene Oel enthält fast nur Pyrrolkörper.

Synthetisch entsteht das Pyrrol 1. aus dem Ammoniumsalz der Zucker- oder Schleimsäure beim Destilliren oder besser Erhitzen auf 200° unter Glycerinzusatz (B. **42**, 2506); 2. beim Durchleiten von Acetylen und Ammoniak durch glühende Röhren: $2C_2H_2 + NH_3 = C_4H_4.NH + H_2$; 3. aus verschiedenen Säureimiden und Lactamen, die man auch als Oxoderivate hydrirter Pyrrole betrachten kann (s. S. 732). So wird Succinimid durch Destillation mit Zinkstaub (oder Natrium) zu Pyrrol reducirt:

$$\begin{matrix}\text{CH}_2\text{—CO}\\ \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{—CO}\end{matrix}\!\!>\!\text{NH} \xrightarrow{\text{H}} \begin{matrix}\text{CH=CH}\\ \dot{\text{C}}\text{H=CH}\end{matrix}\!\!>\!\text{NH}.$$

Succinimid und Dichlormaleïnimid geben beim Erhitzen mit PCl_5 perchlorirte Producte, welche bei der Reduction Tetrachlorpyrrol liefern, das sich über Tetrajodpyrrol (S. 726) in Pyrrol überführen lässt:

$$\begin{array}{c} CCl-CO \\ \| \\ CCl-CO \end{array}\!\!>NH \xrightarrow{PCl_5} \left[\begin{array}{c} \to C_4Cl_5N-H \\ \text{Pentachlorpyrrol} \\ \to C_4Cl_7N-H \end{array}\right] \to \begin{array}{c} CCl{=}CCl \\ CCl{=}CCl \end{array}\!\!>NH \to \begin{array}{c} CJ{=}CJ \\ CJ{=}CJ \end{array}\!\!>NH \to \begin{array}{c} CH{=}CH \\ CH{=}CH \end{array}\!\!>NH$$

Dichlormaleïnimid — Heptachlorid — Tetrachlorpyrrol — Jodol — Pyrrol.

Pyroglutaminsäure (s. Bd. I) giebt beim Erhitzen Pyrrol:

$$\begin{array}{c} CH_2-CH-CO_2H \\ CH_2-CO \end{array}\!\!>NH \longrightarrow \begin{array}{c} CH{=}CH \\ CH{=}CH \end{array}\!\!>NH.$$

Das Pyrrol bildet eine chloroformähnlich riechende, farblose **Flüssigkeit**, die sich an der Luft bräunt. In Wasser ist es wenig löslich, leicht in Alkohol und Aether. Mit Isatin und Schwefelsäure giebt es eine indigoblaue Färbung; ebenso mit Phenanthrenchinon u. a. (S. 709) (B. **17**, 142, 1034; **19**, 106; **40**, 2492). Durch Chromsäure wird Pyrrol zu Maleïnimid oxydirt (C. 1904 II, 305). Das Pyrrol ist eine sehr schwache Base, die sich in verdünnten Säuren langsam auflöst, durch starke Säuren aber sehr schnell verharzt wird. Die Lösungen in verdünnten Säuren lassen beim Erwärmen ein amorphes rotes Pulver von wechselnder Zusammensetzung fallen, das sog. **Pyrrolrot.** Die verharzende Wirkung von Säuren auf die Pyrrole beruht wahrscheinlich auf Polymerisationsvorgängen (B. **26**, 1711). Aus der aetherischen Lösung von Pyrrol fällt nämlich trockene Salzsäure: $(C_4H_5N)_3HCl$, welches als das Salz eines polymeren Tripyrrols $(C_4H_5N)_3$ betrachtet werden muss. Krystallinisches **Tripyrrol** gewinnt man durch Ausäthern der mit Ammoniak neutralisirten Lösungen von Pyrrol in verdünnter wässeriger Salzsäure. Beim Stehen polymerisirt sich das Tripyrrol weiter, beim Erhitzen aber zerfällt es in NH_3, Indol und Pyrrol nach folgender Gleichung (B. **27**, 476):

$$\begin{array}{c} CH-CH-CH-CH-CH-CH \\ \| \quad | \quad | \quad | \quad | \quad \| \\ CH\;\; CH-CH\;\; CH-CH\;\; CH \\ \diagdown\!\diagup \quad \diagdown\!\diagup \quad \diagdown\!\diagup \\ NH \qquad NH \qquad NH \end{array} = \begin{array}{c} CH{=}CH-C\;\; CH \\ | \qquad\quad \| \quad \| \\ CH{=}CH-C\;\; CH \\ \diagdown\!\diagup \\ NH \end{array} + \begin{array}{c} CH\;\; CH \\ \| \quad \| \\ CH\;\; CH \\ \diagdown\!\diagup \\ NH \end{array} + NH_3.$$

Sehr bemerkenswert ist ferner der Uebergang vom Pyrrolring zum Pyridinring (s. d.). Durch Erhitzen von Pyrrolkalium oder Pyrrol und Natriumalkoholat mit Chloroform entsteht β-*Chlorpyridin:*

$$\begin{array}{c} CH{=}CH \\ | \\ CH{=}CH \end{array}\!\!>NK + CHCl_3 = \begin{array}{c} CH{=}CCl-CH \\ \| \\ CH{=}CH-N \end{array} + KCl + HCl.$$

Ebenso giebt Bromoform: β-Brompyridin, Methylenjodid: Pyridin (B. **18**, 3316), Benzalchlorid: β-Phenylpyridin u. s. w. Die Alkylpyrrole geben mit Chloro- und Bromoform homologe β-Chlor- und -Brompyridine (C. 1900 I, 817). Es ist wahrscheinlich, dass hierbei als Zwischenproducte Dichlormethylpyrrole $(C_4H_3N)CHCl_2$ auftreten, die unter den Reactionsbedingungen in β-Chlorpyridine übergehen. Hiermit steht im Einklang, dass in einzelnen Fällen nebenher Pyrrolaldehyde (S. 727) erhalten wurden (C. 1910 I, 654), wodurch diese Reaction in Parallele tritt zu der Einwirkung von Chloroform und Alkali auf Phenole (S. 312) (vgl. auch die analogen Umwandlungen der Indole in Chinoline S. 745). Ein ähnlicher Uebergang des Pyrrolkerns in den Pyridinkern vollzieht sich auch beim Durchleiten der Dämpfe von N-Alkyl- und α-Alkylpyrrolen durch glühende Röhren; auch hier tritt das in den Ring neu eintretende C-Atom in m-Stellung zum N-Atom: N-Methylpyrrol liefert Pyridin, N-Benzylpyrrol β-Phenylpyridin (B. **38**, 1946):

$$\begin{array}{c} CH{=}CH \\ CH{=}CH \end{array}\!\!>N.CH_2C_6H_5 \longrightarrow \begin{array}{c} CH{=}C(C_6H_5).CH \\ CH{=}CH\text{——}N \end{array}.$$

N-Derivate des Pyrrols: Metallisches Kalium löst sich in Pyrrol unter Wasserstoffentwicklung auf zu

Pyrrolkalium $C_4H_4NK = \begin{matrix} CH{=}CH \\ \dot{C}H{=}CH \end{matrix}\!\!>\!NK$, das sich als krystallinische Masse abscheidet; es kann auch durch Kochen von Pyrrol mit festem KOH erhalten werden; durch Wasser wird es in KOH und Pyrrol dissociirt. Natrium wirkt viel schwerer ein wie Kalium.

Aus Pyrrolkalium entsteht eine Reihe von N-Derivaten des Pyrrols, die dadurch ausgezeichnet sind, dass sie beim Erhitzen in C-Derivate umgewandelt werden; so erhält man:

Mit Jodalkylen: n-**Alkylpyrrole** C_4H_4:NR, die direct erhalten werden, wenn man in die Pyrrolsynthesen (S. 709) statt Ammoniak primäre Amine einführt, so durch Destillation von schleimsauren Alkyl- und Arylaminen n-**Methylpyrrol**, Kp. 113°, n-**Aethylpyrrol**, Kp. 131°, n-**Isoamylpyrrol**, Kp. 180 bis 184°, n-**Phenylpyrrol**, F. 62°, n,β-**Pyridylpyrrol** $C_4H_4N.C_5H_4N$, Kp. 251°, aus schleimsaurem β-Amidopyridin (B. **28**, 1907).

Mit Acetylchlorid: n-**Acetylpyrrol** C_4H_4:N.$COCH_3$, Oel, Kp. 178°; wird neben Pyrrylmethylketon (S. 727) auch aus Pyrrol und Essigsäureanhydrid erhalten.

Mit Benzoylchlorid: n-**Benzoylpyrrol** C_4H_4:N.COC_6H_5, Kp. 276°, das sich beim Erhitzen in α-Pyrrylphenylketon (S. 727) umlagert.

Mit Phosgen: n-**Carbonylpyrrol** $(C_4H_4N)_2CO$, F. 63°, Kp. 238°, das durch Erhitzen in das isomere Dipyrrylketon $CO(C_4H_3{:}NH)_2$ umgewandelt wird.

Mit Chlorkohlensäureester: n-**Pyrrolcarbonsäureester** C_4H_4:N.$CO_2C_2H_5$, Kp. 180°, der mit NH_3 **Pyrrolcarbamid** C_4H_4:N.CO.NH_2 giebt.

Mit Chlorcyan: n-**Cyanpyrrol** C_4H_4N.CN, das sich leicht zu einem Melaminderivat polymerisirt.

Mit Siliciumtetrachlorid: **Silicotetrapyrrol** $Si(NC_4H_4)_4$, farblose Prismen, F. 173° (C. 1909 I, 1657).

Aehnlich wie das Anilin (S. 87) reagirt auch das Pyrrol mit Methylmagnesiumjodid unter Entwicklung von Methan und Bildung eines Pyrrylmagnesiumjodids $(C_4H_4N)MgJ$, in dem das Magnesium am α-Kohlenstoffatom zu stehen scheint, da es mit CO_2: α-Pyrrolcarbonsäure, mit Säurechloriden: α-Pyrrylketone, mit Oxalylchlorid α,α-Dipyrroyl (S. 727) liefert (B. **43**, 1012; C. 1911 I, 1548).

n-Anilidoderivate der Pyrrole $C_4R_4N.NHC_6H_5$ sind synthetisch aus 1,4-Diketoverbindungen mit Phenylhydrazin erhalten worden (vgl. A. **289**, 312).

C-Derivate des Pyrrols: 1. C-Alkylpyrrole, homologe Pyrrole finden sich im Knochenöl; synthetisch entstehen sie a) aus Pyrrol und Alkoholen beim Leiten der Dämpfe über Zinkstaub; b) beim Durchleiten der N-Alkylpyrrole durch glühende Röhren (B. **37**, 2792) daher c) aus Pyrrol oder Pyrrolkalium beim Erhitzen mit Jodalkylen; dabei werden zunächst entstehende n-Alkylpyrrole in c-Alkylpyrrole umgelagert; d) durch CO_2-Abspaltung aus den homologen Pyrrolcarbonsäuren (S. 728); e) durch directe Synthese aus γ-Diketonen wie Acetonylaceton u. a. (vgl. S. 709) mit NH_3.

f) Bemerkenswert ist die Synthese des β,β_1-Dimethyl-$\alpha\alpha_1$-diaethylpyrrols beim Erhitzen des Bisdiaethylazimethylens (Diaethylketazins vgl. Bd. I) mit $ZnCl_2$ (B. **43**, 493):

$$\begin{matrix} CH_3.CH_2 & CH_2.CH_3 \\ | & | \\ C_2H_5.C{:}N.N{:}C.C_2H_5 \end{matrix} \xrightarrow[-NH_3]{ZnCl_2} \begin{matrix} CH_3.C & \text{——} & C.CH_3 \\ \| & & \| \\ C_2H_5.C.NH.C.C_2H_5. \end{matrix}$$

Diese Reaction ist ein Analogon zur Fischer'schen Indolsynthese (S. 743).

Verhalten: Beim Schmelzen mit Kali geben die C-Alkylpyrrole die entsprechenden Pyrrolcarbonsäuren, während saure Oxydationsmittel, wie Chromsäure und salpetrige Säure, zuweilen unter Eliminirung α-ständiger Alkylgruppen Imide der Maleïnsäurereihe bez. deren Monoxime liefern (vgl. Haemopyrrol) (C. 1903 I, 838; B. **42**, 4694). Durch Säuren werden sie, wie das Pyrrol selbst, leicht verharzt. Aus den aetherischen Lösungen von Mono- und α,β-Dialkylpyrrolen fällt gasförmige HCl Verbindungen wie $[C_4H_3(CH_3).NH]_2HCl$, $[C_4H_2(CH_3)_2NH]_2HCl$; diese Salze werden in wässriger Lösung durch verdünnte Schwefelsäure unter NH_3-Abspaltung in Alkylindole übergeführt. Die Reaction vollzieht sich unter Annahme einer ähnlichen Structur für polymere Alkylpyrrole wie oben für das Tripyrrol (S. 723) folgendermassen (B. **24**, 2562; **26**, 1711).

$$\begin{array}{ccc} CH_3C-CH-CH-CCH_3 & & CH_3C{=}CH-C-CCH_3 \\ \| \quad | \quad\;\; | \quad \| & = & | \qquad\; \| \;\; \| \\ CH_3C \;\; CH-CH \;\; CCH_3 & & CH_3C{=}CH-C \;\; CCH_3 \\ \diagdown\!\diagup \qquad \diagdown\!\diagup & & \qquad\qquad \diagdown\!\diagup \\ NH \qquad\quad NH & & \qquad\qquad NH \end{array} + NH_3$$

Tetramethyldipyrrol — Tetramethylindol.

α-**Methylpyrrol**, Kp. 145°, entsteht auch aus α-Methylpyrrolidin (S. 731) durch Destillation mit Zinkstaub (C. 1904 I, 40), β-**Methylpyrrol**, Kp. 143°; α,β-**Dimethylpyrrol**, Kp. 165°, sind alle drei aus Knochenöl gewonnen worden. α,α_1-**Dimethylpyrrol**, Kp. 165°, und α,β_1-**Dimethylpyrrol**, Kp. 160°, aus ihren Dicarbonsäuren (S. 728); α,α_1-Dimethylpyrrol wird durch Einwirkung von salpetriger Säure zum Dioxim des Dimethyltetraketons: $CH_3CO.C(NOH).C(NOH).COCH_3$ aufgespalten, α,β_1-Dimethylpyrrol durch Chromsäure oder salpetrige Säure zum Citraconimid bez. dessen Monoxim oxydirt (C. 1903 I, 838; B. **42**, 4694). α-**Aethylpyrrol**, Kp. 165°, und α-**Isopropylpyrrol**, Kp. 175°, entstehen auch durch Einwirkung von Aldehyd bez. Aceton mit Chlorzink auf Pyrrol; α,α_1-**Methylisopropylpyrrol** s. B. **30**, 434. α,α_1,β-**Trimethylpyrrol**, Kp. 180°, aus seiner Carbonsäure (B. **38**, 1130). β,β_1-**Dimethyl**-α,α_1-**diaethylpyrrol**, $Kp._{55}$ 134° s. o.

Haemopyrrol, α,β_1-*Dimethyl-β-aethylpyrrol* (?) $\begin{array}{c} CH_3.C\text{——}C.C_2H_5 \\ H\ddot{C}.NH.\ddot{C}.CH_3 \end{array}$ (?), Kp. 198°, ist in biochemischer Hinsicht eine sehr wichtige Verbindung. Es entsteht neben einem isomeren Dimethylaethylpyrrol (Isohaemopyrrol) und dem sog. Phyllopyrrol, einem Trimethylaethylpyrrol, durch reductiven Abbau aus dem *Haemin* (Nencki u. Zaleski, B. **34**, 997) oder besser aus dem *Haematoporphyrin*, zwei Spaltungsproducten des Haemoglobins (A. **366**, 250), sowie aus verschiedenen Derivaten des Chlorophylls (A. **385**, 188); ferner ist es durch Reduction aus dem *Bilirubin*, einem Gallenfarbstoff, erhalten worden (C. 1905 I, 1254). Bei der Oxydation mit salpetriger Säure liefert das Haemopyrrol unter Eliminirung der α-ständigen Methylgruppe Methylaethylmaleïnimid bez. dessen Monoxim (B. **42**, 4693). Durch die neuerdings durchgeführte Synthese des α,β_1-Dimethyl-β-aethylpyrrols, das weder mit Haemopyrrol noch mit Isohaemopyrrol identisch ist, ist die Konstitution des Haemopyrrols und seiner Verwandten wieder unsicher geworden (B. **44**, 3707).

α-**Phenylpyrrol**, F. 129°, Kp. 272°, entsteht aus n-Phenylpyrrol (S. 724) durch Umlagerung beim Erhitzen (B. **28**, 1905). α,α_1-**Methylphenylpyrrol**, F. 101°. Synthese des α,α_1-**Diphenyl-n-tolylpyrrols** $C_4H_2(C_6H_5)_2NC_7H_7$, F. 181° s. B. **31**, 2718. **Tetraphenylpyrrol**, F. 211°, aus Bidesyl (S. 606) mit NH_3 (B. **22**, 553). α,β-**Pyridylpyrrol**, F. 72°, entsteht durch Umlagerung von

n,β-Pyridylpyrrol; das Jodmethylat seines n-Methylderivats ist identisch mit dem aus Nicotin (s. d.) gewonnenen *Nicotyrinjodmethylat* (B. **28**, 1912).

Mit aromatischen Aldehyden reagiren die niederen Pyrrole sehr heftig unter Verharzung und Farbstoffbildung, die höhermolecularen geben zum Teil unter Ersatz von Methin-Wasserstoff: $ArCH(Pyrr)_2$, aus n-Phenylpyrrol und Benzaldehyd entsteht $(C_4H_3N.C_6H_5)_2$:CHC_6H_5 (B. **35**, 1647).

2. Halogensubstitutionsproducte: Halogene wirken sehr energisch auf die Pyrrolkörper ein. Man muss, um Verharzung zu vermeiden, mit sehr verdünnten Lösungen arbeiten. Auch dann werden meist sämtliche verfügbaren H-Atome des Pyrrolkerns sofort ersetzt. Chlor und Brom in alkalischer Lösung oxydiren zugleich das Pyrrol und führen es in Dichlorbez. Dibrommaleïnimid über.

Bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 (1, 2 und 3 Mol.) auf aetherische Pyrrollösung entstehen zunächst α-Mono-, $\alpha\alpha_1$-Di- und $\alpha\alpha_1\beta$-Trichlorpyrrol als sehr unbeständige Flüssigkeiten; mit 4 Mol. SO_2Cl_2 bildet sich Tetrachlorpyrrol, durch weitere Einwirkung wird auch das fünfte H-Atom substituirt; es entsteht Pentachlorpyrrol, das auch aus Succinimid und Dichlormaleïnimid mit PCl_5 gewonnen wurde und beim Kochen mit Wasser wieder Dichlormaleïnimid liefert; das Pentachlorpyrrol hat daher die Formel: $\begin{matrix} CCl{-}CCl \\ \ddot{C}Cl{-}CCl_2 \end{matrix}\!\!>\!N$ und leitet sich von der Desmotropieformel II des Pyrrols (vgl. S. 722) ab (A. **295**, 82; C. 1902 II, 522, 901).

Tetrachlorpyrrol C_4Cl_4NH, F. 110° u. Zers., sublimirbar, weisse Nadeln, die sich nach kurzer Zeit unter freiwilliger Zersetzung schwärzen, giebt mit JK Jodol (s. u.).

Pentachlorpyrrol C_4Cl_5N, gelbliches Oel, Kp. 209° ($Kp._{10}$ 90,5°), wird durch Erhitzen mit PCl_5 in das Heptachlorid C_4Cl_7N übergeführt, das ebenso wie das Pentachlorpyrrol durch Reduction Tetrachlorpyrrol liefert.

Tetrachlor-n-phenylpyrrol C_4Cl_4:NC_6H_5 entsteht neben Dichlormaleïnanildichlorid (C_4Cl_4O):NC_6H_5 aus Succinanil mit PCl_5 (s. Bd. I).

α-Chlor-$\alpha_1\beta\beta_1$-tribrompyrrol C_4ClBr_3NH, F. 96—100°, und **$\alpha\alpha_1$-Dichlor-$\beta\beta_1$-dibrompyrrol**, $C_4Cl_2Br_2NH$, F. 100°, aus Pyrrol durch aufeinanderfolgende Einwirkung von SO_2Cl_2 und Brom; ihre N-Methylverbindungen, F. 120° und 126°, liefern bei der Oxydation mit Salpetersäure Dibrommaleïnmethylimid, woraus ihre Constitution sowie auch diejenige der Chlorpyrrole (s. o.) folgt (C. 1905 II, 828). **$\alpha\alpha_1\beta$-Trichlor-β-brompyrrol** s. C. 1904 II, 994. **Tetrabrompyrrol** vgl. C. 1901 I, 1323.

Jodol, Tetrajodpyrrol C_4J_4:NH, gelbbraune Prismen, F. 140° u. Zers., wird am besten dargestellt durch Einwirkung von Jod auf Pyrrol bei Gegenwart von Alkali; es ist geruchlos und wird zufolge seiner dem Jodoform ähnlichen Wirkung als *Antisepticum* angewendet (B. **20**, R. 220).

3. Nitroso- und Nitropyrrole: Da das Pyrrol und seine Homologen durch Säuren leicht verharzt werden, sind diese Derivate nur auf Umwegen darstellbar und zum Teil leicht zersetzlich. Durch Einwirkung von Amylnitrit und Na-aethylat geben Pyrrol und die Homologen mit freier Methingruppe in β-Stellung Na-Salze von β-Isonitrosopyrrolen: $N\!\!<\!\begin{matrix} CH{-}C{:}NONa \\ CH{=}\dot{C}H \end{matrix}$, die sich also von der Desmotropieformel III des Pyrrols (S. 722) ableiten:

Isonitrosopyrrolnatrium (C_4H_3N):NONa, α,β_1- und **$\alpha\alpha_1$-Dimethylisonitrosopyrrolnatrium** s. C. 1902 II, 704; 1904 I, 1150; 1905 II, 626; $\alpha\alpha_1$-Dimethylisonitrosopyrrol wird durch Hydroxylamin (vgl. S. 721) zu dem Tri-

oxim des Triketons $CH_3CO.CO.CH_2.COCH_3$ aufgespalten. **$\alpha\alpha_1$-Diphenyl- und $\alpha\alpha_1\beta$-Triphenylisonitrosopyrrol**, goldgelbe Nadeln, s. C. 1901 II, 778.

Nitropyrrol $(C_4H_4N)NO_2$, hellgelbe Rhomboëder, F. 63°; sein Natriumsalz $(C_4H_3N):NOONa$ (?), erhält man aus Pyrrol und Aethylnitrat bei Gegenwart von Natriumaethylat. **Nitro-$\alpha\beta_1$-dimethylpyrrol**, F. 111° (C. 1911 I, 1420).

Dinitropyrrol $C_4(NO_2)_2H_2NH$, F. 152°, entsteht aus Pyrrylmethylketon, **Dinitrodibrompyrrol** $C_4Br_2(NO_2)_2NH$, aus Dibrompyrroldicarbonsäure; es zersetzt sich sehr leicht unter NO-Abgabe zu Dibrommaleïnimid.

Mononitrotrijodpyrrol $C(NO_2)J_3NH$ und **Dinitrodijodpyrrol** $C_4(NO_2)_2J_2NH$, goldgelbe Nadeln, mit Alkalien Salze bildend, aus Jodol mit rauchender Salpetersäure in Essigsäure (C. 1901 I, 946).

4. Amido- und Diazopyrrole: Es sind bisher nur das **β-Amido-$\alpha\alpha_1$-diphenyl- und $\alpha\alpha_1\beta_1$-triphenylpyrrol**, F. 188° und 184°, durch Reduction der entsprechenden Nitrosopyrrole mit Zinkstaub und Essigsäure dargestellt worden. Mit salpetriger Säure liefern sie auffallend beständige, rotbraun gefärbte Diazopyrrole, F. 123° und 159° u. Zers. (C. 1905 II, 900).

5. Pyrrolazoverbindungen: Bei der Einwirkung von Benzoldiazoniumsalzen auf Pyrrol und Homologe entstehen durch Eintritt von 1 und 2 Mol. der Diazoverbindungen **Azo-** und **Disazo**verbindungen, welche den Azofarbstoffen der Benzolklasse ganz analog sind (B. **19**, 2251) (S. 140): **Pyrrolazobenzol** $(C_4H_3NH)N:NC_6H_5$ und **Pyrroldisazobenzol** $(C_4H_2NH)(N:NC_6H_5)_2$; Constitution und Verhalten s. C. 1901 I, 1323; 1903 I, 839.

6. Pyrrolaldehyde: **α-Pyrrolaldehyd** $(C_4H_3NH)CHO$, F. 45°, ist durch Einwirkung von Chloroform und wässriger Kalilauge auf Pyrrol (vgl. Synthese der Phenolaldehyde S. 312) erhalten worden, Oxim, F. 164°, Phenylhydrazon, F. 139°; bei der Oxydation giebt der Aldehyd α-Pyrrolcarbonsäure (B. **33**, 536). **$\alpha\alpha_1$-Dimethyl-β-pyrrolaldehyd** $(C_4H_2N)(CH_3)_2CHO$, F. 144° s. C. 1910 I, 654.

7. Pyrrolketone entstehen: a) durch Erhitzen der Pyrrole mit Säureanhydriden neben den n-Acidylpyrrolen (S. 724), aus denen sie sich auch durch intramoleculare Umlagerung bilden; b) durch Einwirkung von Säurechloriden auf Pyrrylmagnesiumjodid (S. 724 und B. **43**, 1012). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat geben die C-Acetylpyrrole Pyrrylglyoxylsäuren, die durch schmelzendes Kali in Pyrrolcarbonsäuren übergeführt werden. Mit Benzaldehyd condensiren sie sich zu sehr characteristischen Styrylketonen, z. B. $C_4H_3NH.COCH:CHC_6H_5$.

α-Pyrrylmethylketon $C_4H_3NH.COCH_3$, F. 90°, Kp. 220°, Oxim, F. 146°; bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat giebt das Keton **Pyrrylglyoxylsäure** $C_4H_3NH.CO.COOH$, F. 115°. **α-Pyrrylaethylketon** $C_4H_3NH.COC_2H_5$, F. 112°; **α-Pyrrylphenylketon** $C_4H_3NH.COC_6H_5$, F. 78°. **Pyrryldimethylketon** $C_4H_2NH(COCH_3)_2$, F. 162°, giebt bei der Oxydation **Carbopyrrylglyoxylsäure** $C_4H_2NH(COOH)COCOOH$. **Dipyrrylketon** $CO(C_4H_3NH)_2$, F. 100°, entsteht neben **Pyrroylpyrrol** $NHC_4H_3.CONC_4H_4$, F. 63°, durch Erhitzen von n-Carbonylpyrrol (S. 724). **$\alpha\alpha$-Dipyrroyl** $NHC_4H_3.CO.CO.C_4H_3NH$, gelbe Krystalle, F. 200°, aus Pyrrylmagnesiumjodid und Oxalylchlorid.

8. Pyrrolcarbonsäuren: Die Pyrrolcarbonsäuren gleichen den Phenolcarbonsäuren (S. 318) und entstehen nach ganz ähnlichen Reactionen wie diese: 1. durch Oxydation der homologen Pyrrole beim Schmelzen mit Kali; 2. Einwirkung von CO_2 auf Pyrrolkalium: $C_4H_4NK + CO_2 = C_4H_3(CO_2K)NH$; 3. aus Pyrrolen mit Tetrachlorkohlenstoff und alkohol. Kali.

Synthetisch werden die Ester der homologen Pyrrolcarbonsäuren gewonnen: 4. aus γ-Diketocarbon- und -dicarbonsäureestern mit alkohol. Ammoniak; das NH_3 kann hierbei ersetzt werden durch primäre Amine, Amidosäuren, Hydroxylamin, Phenylhydrazin:

$$\begin{array}{l} CO_2C_2H_5CH{-}COCH_3 \\ CO_2C_2H_5\dot{C}H{-}COCH_3 \end{array} \xrightarrow{NH_2R} \begin{array}{l} CO_2C_2H_5C{=}C{-}CH_3 \\ CO_2C_2H_5\dot{C}{=}C{-}CH_3 \end{array}{>}NR.$$

5a. Durch Reduction eines Gemisches von Isonitrosoacetessigester mit Acetessigester:

$$\begin{array}{l} CH_3CO \\ CO_2R\dot{C}{:}NOH \end{array} \xrightarrow{H} \begin{array}{l} CH_3CO \\ CO_2R\dot{C}HNH_2 \end{array} + \begin{array}{l} CH_2CO_2R \\ \dot{C}OCH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3C{-\!-}CCO_2R \\ CO_2R\ddot{C}.NH.\ddot{C}CH_3 \end{array}.$$

Nach diesem Schema sind eine grössere Anzahl von Pyrrolcarbonsäuren und auch andere Pyrrolderivate dargestellt worden, so aus Isonitrosoacetondicarbonester und Acetondicarbonester: **Pyrrol-αβ₁-diessig-α₁β-dicarbonsäureester**, aus Isonitroso-(oder Amido-)acetophenon und Acetessigester: **αβ₁-Methylphenylpyrrol-β-carbonsäureester**, aus Isonitroso-(oder Amido-) acetophenon und Acetondicarbonsäureester: **β₁-Phenylpyrrol-αβ-essigcarbonsäureester**, aus Isonitrosoacetylaceton und Acetylaceton: **αβ₁-Dimethyl-α₁β-diacetylpyrrol**, aus Isonitrosodesoxybenzoïn und Acetessigester: **αα₁β₁-Methyldiphenylpyrrol-β-carbonsäureester** u. a. m. (B. **35**, 2998).

5b. Dieser Methode ähnlich ist die Bildung von Pyrrolcarbonsäuren aus β-Amidocrotonsäureester mit α-Ketolen bez. α-Diketonen und Reductionsmitteln:

$$\begin{array}{l} CO_2RCH \\ CH_3\ddot{C}NH_2 \end{array} + \begin{array}{l} COC_6H_5 \\ \dot{C}H(OH)C_6H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CO_2RC{-\!-}CC_6H_5 \\ CH_3\ddot{C}.NH.\ddot{C}C_6H_5 \end{array};$$

aus dem Condensationsproducte des Aminocrotonsäureesters mit Dioxobernsteinsäureester (Bd. I) entsteht durch Reduction mit Zinkstaub **α-Methylpyrroltricarbonester** (B. **35**, 1545).

Auch bei der Bildung von Pyrrolcarbonsäureestern durch Condensation von α-Chlorketonen, Acetessigester und Ammoniak (B. **23**, 1474), scheint der β-Amidocrotonsäureester als Zwischenproduct aufzutreten, der dann mit α-Chlorketonen analog wie mit α-Ketolen (s. o.) reagirt (B. **38**, 1125; vgl. auch B. **44**, 493).

Beim Erhitzen spalten die Pyrrolcarbonsäuren leicht CO_2 ab und gehen in die entsprechenden Pyrrole über.

α-Pyrrolcarbonsäure $C_4H_3NH.COOH$, F. 192° u, Zers., entsteht in Form ihres Amids, F. 176°, neben Pyrrol beim Erhitzen von schleimsaurem Ammoniak. Hydrazid, F. 232°; Azid $C_4H_3NH.CON_3$ wird durch Kochen mit Alkohol in α-Pyrrylurethan $(C_4H_3NH)NH.CO_2C_2H_5$, F. 56°, übergeführt, das ebensowenig wie die Urethane des Furfuran- und Thiophenamins (S. 710, 719) zu Pyrrolamin verseift werden kann (C. 1902 I, 1229). Ein cyclisches Doppelsäureamid der α-Pyrrolcarbonsäure ist das **Pyrocoll** $CO{<}{}^{NC_4H_3}_{C_4H_3N}{>}CO$, F. 268°, das bei der Destillation von Leim (κόλλα) gebildet wird, und auch beim Erwärmen von α-Pyrrolcarbonsäure mit Essigsäureanhydrid entsteht. Durch Erhitzen des Pyrocolls mit PCl_5 wird ein Perchlorid $(C_4Cl_3NCO)_2$ erhalten, das unter Aufnahme von 8 weiteren Chloratomen in das Chlorid $(C_4Cl_7NCO)_2$ übergeht; letzteres giebt bei der Reduction Tetrachlorpyrrol.

β-Pyrrolcarbonsäure, F. 162°, aus β-Methylpyrrol durch schmelzendes Kali.

Methylpyrrolcarbonsäuren $C_4H_2(CH_3)NH.COOH$, α-Säure, F. 169°, β-Säure, F. 142°. **α,α₁-Dimethylpyrrol-β-carbonsäure** $C_4H(CH_3)_2.NH.COOH$,

F. 118°; ihr Ester entsteht aus der entsprechenden Dicarbonestersäure durch CO_2-Abspaltung, sowie aus Acetonylacetessigester mit NH_3 (C. 1903 II, 1281). **α,α₁-Diphenylpyrrolcarbonsäure** $C_4H(C_6H_5)_2NH.COOH$, F. 261°, aus Phenacylbenzoylessigester $C_6H_5CO.CH(CO_2R).CH_2.CO.C_6H_5$ (S. 608). **α,α₁-Pyrroldicarbonsäure** $C_4H_2NH.(COOH)_2$, aus Carbopyrrolglyoxylsäure (S. 727), zerfällt bei 200° in Kohlendioxyd und Pyrrol. **n-Phenylpyrrol-α-mono- und -αα₁-dicarbonsäure** entstehen neben n-Phenylpyrrol beim Erhitzen von schleimsaurem Anilin und spalten leicht CO_2 ab (B. **35**, 2529). **α,α₁-Dimethyl-β,β₁-pyrroldicarbonsäure** $C_4(CH_3)_2NH(COOH)_2$, aus Diacetbernsteinsäureester, zerfällt bei 251° in $2CO_2$ und α,α₁-Dimethylpyrrol. **α,β₁-Dimethyl-β,α₁-pyrroldicarbonsäure**, aus Acetessigester mit Isonitrosoacetessigester (s. o. Bildungsweise 5a), zerfällt bei 197° in $2CO_2$ und α,β₁-Dimethylpyrrol. **αα₁-Diphenyl-ββ₁-pyrroldicarbonsäureester**, F. 152°, aus Dibenzoylbernsteinsäureester mit Ammoniak (A. **293**, 107). **αα₁-Methyl- und αα₁-Phenylpyrrolpropionsäure** und **αα₁-Pyrroldipropionsäure**, aus dem Spaltungsproducte von Furfurolcondensationsproducten (S. 712), der Acetonyl- und Phenacyllaevulinsäure und der Dilaevulinsäure mit NH_3 (B. **35**, 2009).

Phonopyrrolcarbonsäure, *Haemopyrrolcarbonsäure*, *αβ-Dimethylpyrrol-β₁-propionsäure* $\begin{matrix} CO_2H.CH_2.CH_2C\text{——}C.CH_3 \\ H\ddot{C}.NH.\ddot{C}.CH_3 \end{matrix}$ (?), weisse Nadeln, F. 125°, oxydirt sich ausserordentlich leicht; sie entsteht neben dem Haemopyrrol (S. 725) bei der reductiven Spaltung des Haematoporphyrins. Durch Behandlung mit salpetriger Säure geht sie in das *Imid* der dreibasischen *Haematinsäure* (Bd. I) bez. deren Monoxim über (A. **366**, 255; **377**, 316).

Beim Erhitzen von Pyrrol mit Phtalsäureanhydrid entsteht **Pyrrolenphtalid** (B. **19**, 2201), das sich wahrscheinlich von der Desmotropieformel III des Pyrrols (S. 722) ableitet: $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C{=}\!\!\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{>}}O\!\!{=}C\text{—}CH \\ CO\ \ HC{:}N.CH \end{matrix}\right.$.

Hydropyrrolderivate: Bei der Reduction des Pyrrols und der homologen Pyrrole mit Zinkstaub und Essigsäure oder Mineralsäuren (B. **34**, 3491, 3952) oder durch Electrolyse in schwach saurer Lösung (C. 1902 I, 338) entstehen durch Aufnahme zweier H-Atome zunächst Dihydropyrrole oder Pyrroline etc., durch weitere Wasserstoffaddition mittelst HJ und Phosphor: Tetrahydropyrrol oder Pyrrolidine. Letztere entstehen direct durch Reduction von Pyrrol mit Wasserstoff und fein verteiltem Nickel bei 190° (C. 1906 I, 1436). Durch diese Wasserstoffaufnahme wird die Natur der Pyrrole wesentlich verändert. Während Pyrrol nur eine ganz schwache Base ist, zeigen das Pyrrolin und seine Homologen und in noch höherem Grade die Pyrrolidine die stark basischen Eigenschaften der secundären Amine der Fettreihe.

Die Wasserstoffaddition findet beim Uebergang der Pyrrole in Pyrroline wahrscheinlich in α,α₁- oder 1,4-Stellung statt, analog dem Verhalten anderer Substanzen mit *conjugirten Aethylenbindungen* (vgl. S. 42, 608 und B. **34**, 3954).

3,4-Dihydropyrrole sind synthetisch aus den unbeständigen γ-Amidoketonen bez. aus γ-Bromketonen mit NH_3 und prim. Aminen erhalten worden:

$$\begin{matrix} CH_2\text{—}CH_2Br \\ \dot{C}H_2\text{—}CO.CH_3 \end{matrix} \xrightarrow{NH_3} \begin{matrix} CH_2\text{—}CH_2\text{—} \\ \dot{C}H{=}C(CH_3) \end{matrix}\!\!\!>NH$$

Sie unterscheiden sich von den durch Reduction der Pyrrole entstehenden 1,4-Dihydropyrrolen dadurch, dass sie an der Luft leicht verharzen und

im Gegensatz zu diesen schon durch Zinn und Salzsäure zu den entsprechenden Pyrrolidinen reducirt werden. Durch Behandlung mit Benzoylchlorid und Natronlauge werden die 3,4-Dihydropyrrole leicht zu γ-Benzoylamidoketonen aufgespalten. Besonders leicht erfolgt diese Aufspaltung bei den n-arylirten 3,4-Dihydropyrrolen, die überhaupt nur in Form ihrer Salze beständig sind (J. pr. Ch. [2] **75**, 329) (vgl. a. unter Tetrahydropyridinen).

Pyrrolin, 1,4-*Dihydropyrrol* $\begin{matrix}CH-CH_2\\ \ddot{C}H-CH_2\end{matrix}\!\!>NH$ (?), Kp. 91°, wasserlösliche secundäre Base von ammoniakalischem Geruch, giebt mit Säuren beständige Salze, mit salpetriger Säure ein Nitrosamin $C_4H_6N.NO$, F. 38°, mit Jodmethyl ein Dimethylammoniumjodid $C_4H_6N(CH_3)_2J$ u. s. w. n-**Methylpyrrolin** $C_4H_6N.CH_3$, Kp. 80°, wird durch Reduction von Methylpyrrol gewonnen; es ist in geringer Menge unter den Alkaloïden des Tabaks aufgefunden worden (B. **40**, 3775). α,α₁- und α,β-**Dimethylpyrrolin** $(CH_3)_2C_4H_4{:}NH$, Kp. 106° und Kp. 121°, α,α₁n-**Trimethylpyrrolin** $(CH_3)_2C_4H_4{:}N(CH_3)$, Kp. 105 bis 120°, aus den entsprechenden Pyrrolen.

$\alpha\alpha_1$-**Tetramethylpyrrolin** $\begin{matrix}CH-C(CH_3)_2\\ \ddot{C}H-C(CH_3)_2\end{matrix}\!\!>NH$, Kp. 114—116°, entsteht in geringer Menge aus β-Aminotetramethylpyrrolidin (s. u.) mit N_2O_3, sowie bei der Destillation der **Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäure**, F. 300°; das Amid, F. 180°, letzterer Säure entsteht in eigentümlicher, der Umlagerung von Naphtalin- in Indenderivate (S. 617, 627) ähnlicher Reaction aus Dibromtriacetonamin mit Ammoniak (A. **322**, 77; B. **34**, 2287; **36**, 3371):

$$CO\!<\!\begin{matrix}CHBr-C(CH_3)_2\\ CHBr-C(CH_3)_2\end{matrix}\!\!>NH \xrightarrow{NH_3} \begin{matrix}H_2NCO.C-C(CH_3)_2\\ H\ddot{C}-C(CH_3)_2\end{matrix}\!\!>NH.$$

α-**Methyl-3,4-dihydropyrrol** $\begin{matrix}CH{=}C(CH_3)\\ \dot{C}H_2\!-\!\!-CH_2\end{matrix}\!\!>NH$, $Kp._{100}$ 45°, wird synthetisch aus γ-Amidopropylmethylketon bez. aus γ-Brompropylmethylketon $BrCH_2.CH_2.CH_2.COCH_3$ mit alkohol. NH_3 erhalten; es verharzt an der Luft und geht schon durch Reduction mit Sn und HCl in Methylpyrrolidin über (C. 1904 I, 292; B. **42**, 1241).

α-**Phenyl-3,4-dihydropyrrol** $\begin{matrix}CH{=}C(C_6H_5)\\ \dot{C}H_2\!-\!\!-CH_2\end{matrix}\!\!>NH$, F. 45°, Kp. 249°, entsteht durch Wasserabspaltung aus dem unbeständigen γ-Amidobutyrophenon (S. 360) (B. **41**, 518).

α-**Chlorpyrrolin** $C_4H_5Cl{:}NH$, F. 51°, aus Pyrrolidon oder Butyrolactam und PCl_5; verharzt leicht (B. **40**, 2841).

$\alpha\alpha_1$-**Dimethylpyrrolin-α-carbonsäure** $C_7H_{11}NO_2$, Chlorhydrat, F. 178°, ist durch Einwirkung von Chlorammonium und Cyankalium auf Acetonylaceton erhalten worden (B. **42**, 1159).

αβ-**Diketo-α₁β₁-diphenylpyrrolin** $\begin{matrix}C_6H_5C\text{——}CO\\ C_6H_5\ddot{C}.NH.\dot{C}O\end{matrix}$, tiefrote Nadeln, F. 184°, entsteht durch Condensation von Phenylpropiolsäureester mit Natriumbenzamid; durch Kochen mit Alkali wird es in Desoxybenzoïn, Oxalsäure und NH_3 gespalten (C. 1909 II, 434, 2171).

Pyrrolidin, **Tetramethylenimin** $\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ |\\ \dot{C}H_2-CH_2\end{matrix}\!\!>NH$, sowie dessen Homologe sind bereits im Anschluss an die Fettkörper (cycl. Alkylenimide s. Bd. I) abgehandelt worden. Ausser den dort aufgeführten Bildungsweisen ist hier noch eine zu erwähnen, welche einen Uebergang des sechsgliedrigen Piperidinrings in den fünfgliedrigen Ring des Pyrrolidins darstellt. Piperidin oder Pentamethylenimin (s. d.) giebt mit Jodmethyl Dimethylpiperidinium-

jodid, dessen Hydroxyd bei der Destillation unter Ringspaltung in Δ^4-*Pentenyldimethylamin* (auch als Dimethylpiperidin bezeichnet) übergeht; das HCl-Additionsproduct des letzteren lagert sich leicht um in das Chlormethylat des n-α-Dimethylpyrrolidins:

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2-N(CH_3)_2OH \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2-CH_2-CH_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2-CH_2-N(CH_3)_2 \\ | \\ CH_2-CH=CH_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2-CH_2-N(CH_3)_2 \\ | \\ CH_2-CHCl.CH_3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2-CH_2- \\ | \\ CH_2-CH(CH_3) \end{array}\!\!>N(CH_3)_2Cl.$$

Auch andere, dem Δ^4-Pentenyldimethylamin analog constituirte ungesättigte Amine können durch Vermittlung ihrer HCl- oder Cl_2-Additionsproducte in Pyrrolidinbasen übergeführt werden (Merling, A. **264**, 310; **278**, 1; vgl. a. B. **33**, 365). Aehnlich wie in der oben angedeuteten Weise das Piperidin wird auch das Pyrrolidin durch Behandlung mit Jodmethyl und Destillation des entstehenden Dimethylpyrrolidyliumjodids mit Aetzkali aufgespalten, es entsteht das Δ^3-Butenyldimethylamin (Dimethylpyrrolidin) und aus dem Jodmethylat des letzteren durch Destillation mit Kali, Trimethylamin und ein ungesättigter Kohlenwasserstoff, das sog. **Pyrrolylen** C_4H_6 (B. **19**, 569). In analoger Weise wurde das β-**Methylpyrrolidin** (s. Bd. I) zu β-Methyldivinyl oder **Isopren** (S. 467) abgebaut (C. 1898 I, 247). n-**Benzoylpyrrolidin**, $Kp._{12}$ 191°, wird durch PCl_5 oder PBr_5 zu 1,4-Dichlorbez. 1,4-Dibrombutan aufgespalten (B. **39**, 1419):

$$(CH_2)_4N.COC_6H_5 \longrightarrow (CH_2)_4N.CCl_2C_6H_5 \longrightarrow Cl(CH_2)_4Cl + NC.C_6H_5;$$

vgl. die Einwirkung von PCl_5 auf Dimethylbenzamid (S. 280) und unter Piperidin.

α-**Methylpyrrolidin**, Kp. 95°, aus γ-Amidovalerolactam durch Reduction mit Na- und Amylalkohol oder aus α-Methyldihydropyrrol (s. o.) mit Zinn und Salzsäure, liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub α-Methylpyrrol (C. 1904 I, 42, 292). $\alpha\beta_1$-**Dimethylpyrrolidin**, Kp. 115—117°; αα,n-**Trimethylpyrrolidin**, Kp. 109—113°, B. **34**, 3498. n-**Methylpyrrolidin** $(CH_2)_4NCH_3$, Kp. 79°, wurde aus Methyl-n-butylamin: $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2NHCH_3$ durch aufeinanderfolgende Bromirung mit Natriumhypobromit und Abspaltung von HBr mittelst conc. SO_4H_2 erhalten (B. **42**, 3427; **43**, 2035). Es entsteht ferner durch Spaltung des Alkaloïds Nicotin (s. d.), eines α,2-**Pyridyl-n-methylpyrrolidins** mit Silberoxyd (B. **38**, 1951), sowie aus der Hygrinsäure (s. u.) durch Erhitzen.

Prolin, Pyrrolidin-α-carbonsäure $\begin{array}{l} CH_2-CH(COOH) \\ CH_2-CH_2 \end{array}\!\!>NH$, F. 203° (vgl. a. Bd. I), findet sich in seiner linksdrehenden Form unter den hydrolytischen Spaltungsproducten zahlreicher Proteïne, z. B. des Caseïns (C. 1904 I, 293) und der Gelatine (B. **37**, 3071). Synthetisch ist das i-Prolin, dessen m-Nitrobenzoylverbindung mittelst Cinchonin in die optisch activen Componenten gespalten wurde (B. **42**, 2992), aus α,δ-Dibrompropylmalonester $BrCH_2CH_2CH_2.CBr(CO_2R)_2$ mit Ammoniak und nachfolgender Verseifung mit Salzsäure oder Barytwasser (A. **326**, 91), aus der δ-Brom-α-amido-valeriansäure, dem Spaltungsproduct des Brompropylphtalimidomalonesters (C. 1908 II, 806), sowie aus der δ-Benzoylamido-α-bromvaleriansäure (B. **42**, 1022) dargestellt worden. Bemerkenswert ist die Ueberführung der Pyroglutaminsäure (Pyrrolidon-α-carbonsäure Bd. I) in Prolin durch Reduction ihres Esters mit Na u. Alkohol (B. **44**, 1332). Ein auch synthetisch gewonnenes Dipeptid, das l-Prolyl-l-phenylalanin $NH.CH_2.CH_2.CH_2.CH.CONHCH(CO_2H)CH_2C_6H_5$, wurde unter den hydrolytischen Spaltungsproducten des *Gliadins* aufgefunden (B. **42**, 4752). Ein **Oxyprolin** $C_5H_9O_3N$, das durch Reduction mit HJ und P in Prolin übergeht, bildet sich neben Prolin bei der Hydrolyse zahlreicher Proteïne (B. **41**, 1726).

n-Methylpyrrolidin-α-carbonsäure, *Hygrinsäure*, F. 169°, wird durch Oxydation des in den Cocablättern enthaltenen Alkaloïds *Hygrin* gewonnen; synthetisch entsteht sie analog dem Prolin (s. o.) aus α,δ-Dibrompropylmalonester mit Methylamin (A. **326**, 91); beim Erhitzen zerfällt sie in CO_2 und n-Methylpyrrolidin (s. o.).

Das Methylbetaïn der Hygrinsäure ist das **Stachhydrin** $\begin{matrix} CH_2-CH-CO \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}\!\!>N(CH_3)_2\!\!>O$, das aus den Knollen von *Stachys tuberifera* sowie aus den Blättern von *Citrus aurantium* isolirt worden ist (B. **42**, 4654).

n-Methylpyrrolidin-αα₁-dicarbonsäure, F. 274° u. Zers., aus α,α-Dibromadipinsäureester mit Methylamin (B. **35**, 2065).

n-Methylpyrrolidin-αα₁-essigcarbonsäure ist die durch Oxydation von *Tropin* und *Ecgonin* entstehende Tropinsäure (B. **31**, 1534; **32**, 1290).

αα₁-Tetramethylpyrrolidin-β-carbonsäure $\begin{matrix} HOCOCH-C(CH_3)_2 \\ CH_2-C(CH_3)_2 \end{matrix}\!\!>NH$, F. 220° u. Zers.; das Amid dieser Säure wird aus dem Tetramethylpyrrolincarbonsäureamid (S. 730) durch Reduction mit Na-amalgam dargestellt. Mit KOBr liefert das Amid **β-Aminotetramethylpyrrolidin**, Kp. 174°, starke, zweisäurige Base. Durch Ringspaltung mittelst JCH_3 (s. o.) erhält man aus dem Amid die acyclische Kette $J(CH_3)_3N.C(CH_3)_2CH_2.C(CONH_2):C(CH_3)_2$; die freie Säure liefert schon beim Erhitzen unter Abspaltung von CO_2 und Ringöffnung die Kette $H_2N.C(CH_3)_2.CH_2.CH:C(CH_3)_2$ (B. **36**, 3351).

Als α-Ketopyrrolidine oder α-Pyrrolidone sind die Lactame der γ-Amidosäuren wie **Butyrolactam**, α-Pyrrolidon $\begin{matrix} CH_2-CO \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}\!\!>NH$, aufzufassen, welche bereits im ersten Band (vgl. Lactame) beschrieben wurden.

Ein β-Ketopyrrolidin ist das **Tetramethyl-β-ketopyrrolidin** $\begin{matrix} CO-C(CH_3)_2 \\ CH_2-C(CH_3)_2 \end{matrix}\!\!>NH$, Kp. 175°, das aus dem Tetramethyl-β-pyrrolincarbonamid (S. 730) mit Brom und Alkali statt des ungesättigten Amins erhalten wird und sich als das niedere Ringhomologe des Triacetonamins (s. d.) erweist. Im Gegensatz zu den α-Pyrrolidonen oder Lactamen zeigt dieses Keton deutlich basischen Character; sein Oxim, F. 172°, giebt durch Reduction β-Aminotetramethylpyrrolidin (s. o.) (A. **322**, 77).

αα₁-Diketopyrrolidine sind die Imide der Bernsteinsäurereihe, wie **Succinimid** $\begin{matrix} CH_2-CO \\ CH_2-CO \end{matrix}\!\!>NH$ (s. Bd. I). α,β-Diketopyrrolidine entstehen durch Reduction der αβ-Diketopyrroline mit Zinkstaub und Essigsäure, sowie synthetisch durch Condensation von Oxalessigester mit Aldehyden und Ammoniak bez. primären Aminen z. B. **α,β-Diketo-α₁-phenyl-β₁-pyrrolidincarbonsäureester** $HN\!\!<\!\begin{matrix} CO-CO \\ CH(C_6H_5)CH(CO_2R) \end{matrix}$, F. 185° (B. **30**, 602; C. 1907 II, 1787).

Ein Triketopyrrolidin ist das Anil der Oxalessigsäure: Xanthoxalanil $\begin{matrix} CO-CO \\ CH_2-CO \end{matrix}\!\!>NC_6H_5$ (B. **24**, 1252).

Condensirte Kerne der Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolgruppe.

Indem je zwei benachbarte C-Atome eines Furfuran-, Thiophen- oder Pyrrolkerns noch an der Bildung eines Benzol-, Naphtalinkerns u. s. f. teilnehmen, entstehen condensirte Kerne, welche zu den einfachen heterocyclischen Ringen in derselben Beziehung stehen wie die condensirten Kerne der Naphtalin-, Phenanthren-, Anthracengruppe zum

Benzol; vom Furfuran, Thiophen und Pyrrol leiten sich folgende Reihen von condensirten Kernen ab:

Benzofurfuran, Cumaron — Benzothiophen — Benzopyrrol, Indol

Dibenzofurfuran, Diphenylenoxyd — Dibenzothiophen, Diphenylensulfid — Dibenzopyrrol, Diphenylenimid, Carbazol.

Auch solche condensirten Kerne, in denen zwei heterocyclische Ringe zugleich an der Bildung eines Benzolkerns teilnehmen, sind bekannt, z. B. Benzoldifurfuran-, Benzodipyrrolderivate (S. 734).

Als Stammglieder wichtiger Gruppen sind *Cumaron* und vor allem *Indol*, die Muttersubstanz des Indigo, hervorzuheben, welche im Verein mit dem Benzothiophen zunächst abgehandelt werden. Daran schliessen sich die Gruppen der Dibenzoverbindungen: das Diphenylenoxyd, Diphenylensulfid und Carbazol.

5. Benzofurfuran- oder Cumarongruppe.

Die Cumaronverbindungen haben ihren Namen wegen ihrer Bildung 1. aus Cumarindibromiden oder α-Bromcumarinen (S. 412) durch Einwirkung von alkoholischem Kali (Fittig, A. **216**, 162):

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH{=}CBr\\ |\\ O{-}CO\end{matrix}\right. \xrightarrow{KOH} C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\ O\end{matrix}\right\rangle C.COOH \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}\overset{(\beta)}{CH}\\ O\end{matrix}\right\rangle CH\ (\alpha)$$

α-Bromcumarin — Cumarilsäure — Cumaron.

In gleicher Weise reagiren andere Cumarine wie Umbelliferon, Aesculetin, Daphnetin (S. 413); intermediär entstehen hierbei jedenfalls α-Brom-o-oxyzimmtsäure und deren Homologe, welche unter HBr-Abspaltung den Cumaronring bilden. Die Bildung des Benzoylcumarons $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\ O\end{matrix}\right\rangle C.COC_6H_5$ aus Acetyl-o-oxybenzalacetophenondibromid mit Kali, sowie durch Condensation von Salicylaldehyd und ω-Bromacetophenon mit Kali verläuft analog (B. **29**, 237, R. 290).

2. Aehnlich schliessen sich andere o-Disubstitutionsproducte des Benzols zum Cumaronring. o-Oxychlorstyrol (S. 393) giebt mit Kali Cumaron (B. **26**, R. 678):

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH{=}CHCl\\ OH\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\ O\end{matrix}\right\rangle CH.$$

3. Aldehydophenoxyessigsäure (S. 313) bildet beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat Cumarilsäure (B. **17**, 3000):

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CHO\\ O{-}CH_2.COOH\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\ O\end{matrix}\right\rangle C.COOH.$$

Analog reagiren auch die Essigsäurederivate von o-Oxyketonen (B. **42**, 901).

4. Eine Benzolringbildung stellt dagegen die Synthese des Acetooxycumarons aus β-Furfurallaevulinsäure dar (S. 713) (B. **26**, 345):

$$CH\langle^{CH—CH\ \ HO.CO—CH_2}_{O\ —\dot{C}—CH{=}{=}{=}\dot{C}COCH_3} \longrightarrow CH\langle^{CH—C[\beta]—C(OH){=}CH}_{O—\dot{C}[\alpha]—CH{=}{=}\dot{C}.COCH_3}.$$

5. Aus Phenoxyacetal mit Chlorzink in Eisessig entsteht Cumaron:

$$C_6H_4\langle^{H}_{OCH_2.CH(OC_2H_5)_2} \longrightarrow C_6H_4\langle^{CH}_{O}\rangle CH.$$

Nach dieser Methode wurden eine grössere Anzahl alkylirter Cumarone durch Condensation von Homologen des Phenoxyacetals und von Phenoxyaceton $C_6H_5.O.CH_2COCH_3$ und dessen Homologen mittelst Schwefelsäure erhalten (A. **312**, 237).

6. Wie die Cumarine aus Phenol und Aepfelsäure oder Acetessigester (S. 409) entstehen Cumarone aus den Natriumsalzen von Phenolen mit α-Chloracetessigester (B. **19**, 1291):

$$C_6H_4\langle^{H}_{ONa} + \begin{matrix}CO.CH_2R\\ |\\ ClCH.CO_2R\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\langle^{C—CH_3}_{O}\rangle C.CO_2R$$

β-Methylcumarilsäureester.

Aus Resorcin mit 2 Mol. des Esters entsteht ein *Benzodifurfuran-*, aus Pyrogallol mit 3 Mol. Ester ein *Benzotrifurfuran*derivat, aus Naphtol ein *Naphtofurfuran*derivat. — Eine ganz ähnliche Reaction ist die Entstehung von Cumaron- und Benzodifurfuranderivaten aus Chinonen und gechlorten Chinonen, wie Chloranil beim Erhitzen mit Acetessigester (J. pr. Ch. [2] **45**, 67; A. **283**, 245).

Cumaron C_8H_6O, Kp. 177°, wird durch Destillation von Cumarilsäure mit Kalk, aus o-Oxy-ω-chlorstyrol, aus Phenoxylacetal mit Chlorzink (B. **30**, 1703), sowie auch aus *Steinkohlenteer* gewonnen, in welchem sich auch verschiedene Methylcumarone finden (B. **33**, 3014; C. 1907 I, 1426).

Das Cumaron polymerisirt sich leicht, besonders unter dem Einflusse conc. Schwefelsäure, zu sog. *Cumaronharzen*, welche bei trockener Destillation unter teilweiser Verkohlung und Phenolbildung das Cumaron regeneriren. Ein ähnliches Verhalten zeigen die homologen Cumarone (B. **33**, 2257, 3013). Durch Erhitzen mit alkohol. Kali auf 200° wird Cumaron gespalten: es entstehen neben o-Aethylphenol und o-Oxystyrol: o-Oxyphenylessigsäure und o-Oxyphenylaethylalkohol, sowie dessen Anhydrid, das Hydrocumaron (S. 307, 736) (B. **34**, 1806; **35**, 1630).

Mit Chlor und Brom giebt das Cumaron Dihalogen-additionsproducte $C_8H_6X_2O$, Dibromid, F. 86°, welche leicht in Monochlor- und Monobromcumaron übergehen; letztere liefern mit weiterem Halogen: α,β-Dichlor- und Dibromcumaron $C_8H_4X_2O$, F. 26° und 27°, Kp. 226° und 270°. Das Monochlorcumaron ist wahrscheinlich ein Gemisch von α- und β-Chlorcumaron, da es beim Erhitzen mit alkohol. Alkali auf 180—190° neben anderen Producten β-Ketodihydrocumaron $C_6H_4\langle^{CO}_{O}\rangle CH_2$ (S. 736) und o-Oxyphenylessigsäure (S. 189) liefert, deren Lacton $C_6H_4\langle^{CH_2}_{O}\rangle CO$ mit PCl_5 reines α-Chlorcumaron giebt. Behandelt man Cumarondichlorid mit Natriumacetat, so wird es gespalten zu o-Oxymandelsäurealdehyd $C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\ [2]CH(OH)CHO\end{cases}$, F. 64° (A. **313**, 79). Das Cumarondibromid giebt

beim Erhitzen für sich ausschliesslich α-**Bromcumaron**, flüssig, Kp. 221—223°, das auch aus o-Oxyphenylessigsäurelacton mit $POBr_3$ entsteht und beim Erhitzen mit alkohol. Kali glatt zu o-Oxyphenylessigsäure gespalten wird. Dagegen liefert Cumarondibromid mit alkohol. Kali hauptsächlich β-**Bromcumaron**, F. 39°, Kp. 219—220°, welches beim Erhitzen mit alkohol. Kali β-Aethoxycumaron, daneben aber auch α-Aethoxycumaron und o-Oxyphenylessigsäure ergiebt (B. **35**, 1633).

Nitrocumarone: Setzt man α-Bromcumaron N_2O_3-Dämpfen aus, so entsteht unter Bromabspaltung α-**Nitrocumaron**, F. 134°, in geringer Menge auch beim Nitriren von Cumaron erhältlich, dagegen liefert β-Bromcumaron mit N_2O_3 α-**Nitro-β-bromcumaron**, F. 132°. Durch Behandlung mit Na-aethylatlösung wird α-Nitrocumaron in das Monoxim des Cumarandions (S. 376) umgelagert: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH\\O\end{matrix}\right\rangle CNO_2 \longrightarrow C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO\\O\end{matrix}\right\rangle C{:}NOH$ (vgl. die analogen Umlagerungen des 7-Nitrostilbens (S. 585), des α- und β-Nitronaphtalins (S. 631), des 9-Nitrophenanthrens (S. 659) und des 9-Nitroanthracens (S. 673) (B. **35**, 1633).

Eine Reihe von im Benzolkern sowie im Furankern alkylirten Cumaronen sind nach den oben angeführten Methoden synthetisch erhalten worden: α-**Methylcumaron**, Kp. 190°, aus α-Phenoxypropionacetal, β-**Methylcumaron**, Kp. 193°, aus Phenoxyaceton, sowie aus Methylcumarilsäure. Von den 15 möglichen Dimethylcumaronen sind 11 bekannt: α,β-**Dimethylcumaron**, Kp. 210°, aus Dimethylcumarilsäure. Ferner wurden dargestellt zwei Aethyl-, vier Trimethyl-, ein Isopropyl-, ein Tetramethyl- und zwei Methylisopropylcumarone, sowie ein α- und ein β-**Naphtofurfuran** $C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}[1]O\\[2]CH\end{matrix}\right\rangle CH$ und $C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}[1]CH\\[2]O\end{matrix}\right\rangle CH$, F. 7° und 61°, Kp. 283° und 285° (A. **312**, 237 ff.). α-**Phenylcumaron**, F. 121°, aus Salicylaldehydnatrium und Phenylchloressigsäure (vgl. Methode 3 S. 733 und B. **36**, 3979). β-**Phenylcumaron**, 2 Mod., F. 13° und 42°, $Kp._9$ 163°, aus o-Oxy-gem-Diphenylaethylen (S. 578) durch Behandlung seines Dibromids mit Na-alkoholat (B. **36**, 4004). Beide Phenylcumarone entstehen auch aus o-Oxydiphenylessigsäurelacton (S. 581) durch Erhitzen mit PBr_3 (B. **36**, 4006). α,β-Diphenylcumarone z. B. **Cymodiphenylfurfuran**, F. 116°, wurden durch Condensation von Phenolen und Benzoïn mittelst Schwefelsäure erhalten (C. 1899 II, 250):

$$(CH_3)(C_3H_7)C_6H_2\left\{\begin{matrix}[1]H\\[2]OH\end{matrix}\right. + \begin{matrix}(OH)CHC_6H_5\\COC_6H_5\end{matrix} \rightarrow (CH_3)(C_3H_7)C_6H_2\left\{\begin{matrix}[1]C(C_6H_5)\\[2]O\end{matrix}\right\rangle C.C_6H_5.$$

α-**Acetylcumaron** $C_8H_5O(COCH_3)$, F. 75°, wird aus Salicylaldehyd mit Chloraceton gewonnen, es giebt mit Brom ein Bromid $C_8H_5O(COCH_2Br)$, das sich mit einem zweiten Mol. Salicylaldehyd zu **Dicumarylketon** $(C_8H_5O)_2CO$, F. 154°, condensirt (A. **312**, 333); Acetylcumaron wird durch Na und Alkohol zu Hydrocumarylmethylcarbinol und zu o-Oxyphenyl-sec-butylalkohol $HO[2]C_6H_4CH_2CH_2CH(OH)CH_3$ reducirt (B. **36**, 2863). α-**Benzoylcumaron** $C_8H_5O(COC_6H_5)$, F. 91°, aus Acetyl-o-oxybenzalacetophenondibromid, sowie durch Condensation von Salicylaldehyd mit Phenacylbromid gewonnen (vgl. S. 733), wird durch Schmelzen mit Kali in Cumaron und Benzoësäure gespalten (B. **29**, 237, R. 290).

α-**Cumarilsäure** $C_8H_5O.COOH$, F. 190°, aus α-Bromcumarin (S. 411). Ester, Amid, Chlorid, Hydrazid, Azid s. B. **34**, 773; das Azid giebt mit Alkohol Cumarylurethan $(C_8H_5O)NHCO_2R$, F. 141°, das beim Verseifen zu o-Oxyphenylessigsäure gespalten wird. β-**Methyl-α-cumarilsäure**, F. 189°, Ester, F. 51°, entsteht nach Bildungsweise 6 (S. 734), **Trichlor-**

oxy-β-methylcumarilsäure $C_6Cl_3(OH)\langle\begin{smallmatrix}C-CH_3\\O\end{smallmatrix}\rangle C.CO_2H$, F. 258°, aus Chloranil und Acetessigester.

Hydrocumarone: **Dihydrocumaron,** *Cumaran* $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH_2\\O\end{smallmatrix}\rangle CH_2$ Kp. 189°, entsteht neben Aethylphenol durch Reduction von Cumaron mit Natrium und Alkohol (B. **25**, 2409); synthetisch wird es aus dem HBr-Ester des o-Oxyphenaethylalkohols (S. 734) mit Natronlauge, sowie aus o-Bromphenylbromaethylaether $BrC_6H_4OCH_2CH_2Br$ mit Na in Aether gewonnen. Nach letzterer Methode wurden auch Bz-**Methylcumarane** dargestellt (B. **36**, 2873). α-**Phenylcumaran** $C_8H_7O(C_6H_5)$, F. 32°, aus α-Phenylcumaron mit Na und Alkohol neben o-Oxydibenzyl. β-**Phenylcumaran**, F. 38°, Kp.$_{14}$ 167°, aus α-**Chlor-β-phenylcumaron** $C_8H_4ClO(C_6H_5)$, dem Einwirkungsproduct von PCl_5 auf o-Oxydiphenylessigsäurelacton (B. **36**, 3992).

β-**Amidocumaran** $C_8H_7O.NH_2$, Kp.$_{18}$ 122°, durch Reduction von β-Cumaranonoxim (B. **39**, 496). **Cumaran-α-carbonsäure,** *Hydrocumarilsäure* $C_8H_7O.CO_2H$, F. 116,5°, wird durch Reduction der α-Cumarilsäure mit Natriumamalgam gewonnen. Ein Abkömmling des Cumarans ist wahrscheinlich das bereits im Anschluss an die Gerbstoffe (S. 328 und 333) erwähnte **Catechin**, dem folgende Constitution zugeschrieben wird: $\left.\begin{smallmatrix}(CH_3O)_2[3,5]\\(CH_3O)_2[3,4]C_6H_3[1]CH(OH)[4]\end{smallmatrix}\right\}C_6H\left\{\begin{smallmatrix}[2]CH_2\\ [1]O\end{smallmatrix}\right\rangle CH_2$ (B. **39**, 4007). Dem Catechin ähnlich gebaute Verbindungen sind durch Condensation von Cumaran mit Benzoylchlorid mittelst $AlCl_3$ und nachfolgende Reduction mit Zinkstaub und Alkali gewonnen worden (B. **41**, 1330; **42**, 911).

Als α-**Ketodihydrocumaron,** α-**Cumaranon** $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH_2\\O\end{smallmatrix}\rangle CO$ ist das o-Oxyphenylessigsäurelacton (S. 327) zu betrachten.

β-**Ketodihydrocumaron,** β-**Cumaranon** $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CO\\O\end{smallmatrix}\rangle CH_2$, F. 97°, wird erhalten 1. aus o-Oxy-ω-chloracetophenon $C_6H_4\left\{\begin{smallmatrix}[2]COCH_2Cl\\ [1]OH\end{smallmatrix}\right.$ beim Erhitzen mit Natriumacetat (B. **38**, 1081; **41**, 4273; **43**, 214); 2. durch Condensation von Phenoxyessigsäure $C_6H_5O.CH_2CO_2H$ mit P_2O_5 (B. **33**, 3176); 3. aus seiner Carbonsäure, deren Ester: β-**Cumaranon-α-carbonsäureester** $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CO\\O\end{smallmatrix}\rangle CHCO_2C_2H_5$, F. 66°, durch Condensation von Phenoxyessig-o-carbonsäureester mittelst Natrium erhalten wird (B. **32**, 1867; C. 1900 I, 495; A. **312**, 258). 1-, 3- und 4-**Methylcumaranon** $CH_3C_6H_3\langle\begin{smallmatrix}CO\\O\end{smallmatrix}\rangle CH_2$, F. 102°, 85° und 54°; 1,4-**Dimethylcumaranon,** F. 75°. Bz-**Dioxycumaranon,** F. 226°, aus Pyrogallol und Chloressigsäure mit $POCl_3$ (B. **37**, 817).

Naphtocumaranon $C_{10}H_6(C_2H_2O_2)$, F. 92°, aus 2-Bromaceto-1-acetylnaphtol (B. **30**, 1468).

α-**Mono-** und α,α_1-**Dibromcumaranon,** F. 86° und 142°, entstehen durch Bromiren von Cumaranon. α-**Nitrocumaranon** erhält man in Form seines Kaliumsalzes $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CO\\O\end{smallmatrix}\rangle C{:}NOOK$, aus dem α-Nitro-β-bromcumaron (S. 735) durch Umsetzung mit Dialkylaminen und Erwärmen der entstehenden Verbindungen mit alkoholischem Kali (B. **42**, 200). Mit Benzaldehyd condensirt sich das Cumaranon zu einer Benzylidenverbindung, F. 108°, mit p-Nitrosodimethylanilin zum Dimethylanil des Cumarandions (s. u.). Eine Reihe substituirter Benzalcumaranone wurde aus substituirten Benzal-o-oxyacetophenondibromiden erhalten (B. **31**, 699, 1759; **32**, 309, 2257). Die Dibromide der Benzalcumaranone werden durch Einwir-

kung von verdünntem Alkali in *Flavonole* (s. d.) umgewandelt (B. **43**, 4233). Bei der Acylirung der Cumaranone in alkalischer Lösung entstehen O-Acyl-β-oxycumarone: $C_6H_4\langle{}^{C-OCOR}_{O}\rangle CH$; die isomeren C-Acylverbindungen $C_6H_4\langle{}^{C(OH)}_{O}\rangle C.COR$ werden durch Einwirkung von Kaliumcarbonat auf Acyl-o-oxy-ω-chloracetophenone $C_6H_4\langle{}^{COCH_2Cl}_{O.COR}$ erhalten (B. **43**, 2192). In Alkalien löst sich das Cumaranon unter Bildung von Salzen des β-Oxycumarons; an der Luft färbt sich diese Lösung durch einen gleichzeitig verlaufenden Condensations- und Oxydationsprocess rasch blutrot. Es entsteht hierbei zunächst ein **Ketodihydrobiscumaron** $C_6H_4\langle{}^{CO}_{O}\rangle CH{-}C\langle{}^{C_6H_4}_{CH}\rangle O$, das unter Sauerstoffaufnahme leicht in **Dioxybiscumaron** $C_6H_4\langle{}^{C(OH)}_{O}\rangle C{-}C\langle{}^{C_6H_4}_{C(OH)}\rangle O$, F. 185°, orangegelbe Nadeln, übergeht. Letzteres liefert bei weiterer Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd das Sauerstoffisologe des Indirubins (S. 761), das sog. **Oxindirubin**, α,β-*Biscumaranindigo* $C_6H_4\langle{}^{CO}_{O}\rangle C{:}C\langle{}^{C_6H_4}_{CO}\rangle O$, F. 215°, orangegelbe, unzersetzt sublimirende Nadeln, das auch durch Condensation von β-Cumaranon mit Cumarandion bez. o-Oxyphenylglyoxylsäure mittelst conc. SO_4H_2 gewonnen wird (B. **43**, 212; **44**, 114).

Cumarandion[1]) $C_6H_4\langle{}^{CO}_{O}\rangle CO$, gelbe Tafeln, F. 134°, ist das Lacton der o-Oxyphenylglyoxylsäure, aus der es durch Erhitzen mit P_2O_5 in Benzinlösung oder Destillation im Vacuum erhalten wird (B. **45**, 154). Im Benzolkern alkylirte Cumarandione sind aus substituirten o-Oxyphenylglyoxylsäuren durch Erhitzen mit P_2O_5 in Benzinlösung gewonnen worden. 2- und 3-**Methylcumarandion**, F. 112° und 149° (B. **42**, 234). *Cumarandion-α,p-dimethylamidoanil* $C_6H_4\langle{}^{CO}_{O}\rangle C{:}NC_6H_4N(CH_3)_2$, aus β-Cumaranon und p-Nitrosodimethylanilin (s. o.), vereinigt sich mit 1 Mol. β-Cumaranon zu einer Verbindung $C_{24}H_{20}O_4N_2$, F. 203° u. Zers., die durch Salzsäure in p-Amidodimethylanilin und das Sauerstoffisologe des Indigo, den

Oxindigo, α,α-*Biscumaranindigo* $C_6H_4\langle{}^{CO}_{O}\rangle C{:}C\langle{}^{CO}_{O}\rangle C_6H_4$ gespalten wird; citronengelbe Prismen, F. 276°, sublimirt unzersetzt, einen gelben Dampf bildend. Er entsteht auch aus dem α-Nitrocumaranonkalium (s. o.) beim Kochen mit Wasser oder durch Einwirkung von Brom oder Jod. (B. **44**, 124, 315).

Benzodimethyldifurfurandicarbonsäureester $C_6H_2\left\{{}^{C.CH_3}_{O}\rangle CCO_2R\right\}_2$ aus Resorcin und Chloracetessigester, α-Verbindung, F. 186°, β-Verbindung, F. 141°; **Benzotrimethyltrifurfurantricarbonsäureester** $C_6\left\{{}^{C.CH_3}_{O}\rangle CCO_2R\right\}_3$, F. 297° u. Zers., ebenso aus Phloroglucin.

---

[1]) Die S. 376 über das Cumarandion gemachten Angaben haben sich nach inzwischen veröffentlichten Untersuchungen als unrichtig erwiesen (B. **45**, 162).

6. Benzothiophen- oder Thionaphtengruppe.

Die wichtigsten der zu dieser Gruppe gehörigen Substanzen sind erst im Verlauf der letzten Jahre durch die Untersuchungen von P. Friedländer bekannt geworden, der in dem schwefelhaltigen Structuranalogon des Indigoblau, dem Thioindigorot und seinen Abkömmlingen eine Klasse von technisch hervorragend wichtigen Küpenfarbstoffen entdeckte. Die Verbindungen dieser Gruppe zeigen mit den entsprechenden Naphtalinderivaten die gleiche überraschende Aehnlichkeit, wie die Verbindungen des Thiophens mit den Benzolabkömmlingen.

Thionaphten, *Benzothiophen* $C_6H_4\left\langle{CH\,(\beta) \atop S}\right\rangle CH\,(\alpha)$, F. 32°, Kp. 221° (C. 1897 II, 270), riecht naphtalinähnlich; es bildet sich analog wie Cumaron aus o-Oxy-ω-chlorstyrol (S. 734) aus dem nur in Form seines Xanthogensäureesters isolirten α-Sulfhydryl-ω-chlorstyrol (B. **26**, 2809):

$$C_6H_4\left\langle{CH{=}CHCl \atop SH}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle{CH \atop S}\right\rangle CH.$$

Man stellt es dar durch Reduction des leicht zugänglichen β-Oxythionaphtens mit Zinkstaub und Eisessig (B. **41**, 230). Es ist auch im Braunkohlenteer aufgefunden worden (C. 1902 II, 804).

4-**Oxythionaphten** $C_8H_5(OH)S$, F. 72°, bildet sich ähnlich wie Acetoxycumaron aus dem Condensationsproduct von Furfurol und Laevulinsäure (S. 734) durch Condensation von Thiophenaldehyd mit Bernsteinsäure (B. **19**, 1619):

$$\begin{matrix}CH{-}CH \\ \dot{C}H.S.\dot{C}CHO\end{matrix} + \begin{matrix}HOCO.CH_2 \\ \dot{C}H_2COOH\end{matrix} \xrightarrow[-2H_2O]{-CO_2} \begin{matrix}CH{-}C.C(OH){:}CH \\ \dot{C}H.S.\dot{C}.CH{=}\dot{C}H\end{matrix}$$

β-Oxythionaphten, *Thioindoxyl* $C_6H_4\left\langle{C(OH) \atop S}\right\rangle CH$, F. 71°, farblose Nadeln. Bildungsweisen: 1. aus β-Oxythionaphten-α-carbonsäure durch CO_2-Abspaltung (A. **351**, 408); 2. aus β-Amidothionaphten oder dessen Carbonsäure beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren; 3. aus Phenylthioglycolsäure beim Behandeln mit schwach rauchender Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure, doch eignet sich diese Reaction nur zur Darstellung substituirter β-Oxythionaphtene aus solchen Phenylthioglycolsäuren, bei denen durch die Substituenten eine sonst leicht eintretende Sulfurirung ausgeschlossen ist. Glatter verläuft die Bildung 4. aus Phenylthioglycolsäurechlorid und $AlCl_3$ (C. 1908 I, 1811):

$$C_6H_4\left\langle{H \atop S{-}CH_2.COCl}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle{C(OH) \atop S}\right\rangle CH;$$

5. aus Methylthiosalicylsäure beim Verschmelzen mit Aetzalkalien, zweckmässig unter Zusatz eines Condensationsmittels wie Dinatriumcyanamid, Bleinatrium etc. (C. 1908 II, 552):

$$C_6H_4\left\langle{COOH \atop S{-}CH_3}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle{C(OH) \atop S}\right\rangle CH.$$

Das β-Oxythionaphten gleicht in seinem Verhalten dem α-Naphtol. Es besitzt einen ähnlichen Geruch, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und liefert mit Diazoniumsalzen den Azoderivaten des α-Naphtols ähnlich gefärbte Azofarbstoffe. In alkalischer Lösung oxydirt es sich schon durch

den Luftsauerstoff, leichter mittelst Ferricyankalium, Eisenchlorid etc. zum Thioindigorot:

$$2C_6H_4\left\langle{C(OH) \atop S}\right\rangle CH + 2O = C_6H_4\left\langle{CO \atop S}\right\rangle C{:}C\left\langle{CO \atop S}\right\rangle C_6H_4 + 2H_2O.$$

α-Brom-β-oxythionaphten C_8H_5OSBr, F. 88°, und **α-Dibrom-β-ketodihydrothionaphten** $C_8H_4OSBr_2$, F. 132°, durch Bromiren von β-Oxythionaphten (B. **41**, 227). Beide gehen leicht unter Abspaltung von HBr bez. 2Br in Thioindigorot über (M. **29**, 371).

In vielen Fällen reagirt das β-Oxythionaphten in der desmotropen Form als β-Ketodihydrothionaphten $C_6H_4\left\langle{CO \atop S}\right\rangle CH_2$. So liefert es mit Aldehyden und Ketonen gefärbte Condensationsproducte, die den Indogeniden (S. 750) analog gebaut sind und daher als *Thioindogenide* bezeichnet werden: Benzylidenverbindung $C_6H_4\left\langle{CO \atop S}\right\rangle C{:}CHC_6H_5$, F. 127°, gelbe Nadeln (M. **30**, 347); mit Thionaphtenchinon (S. 740) vereinigt sich das β-Oxythionaphten zum *Thioindirubin* $C_6H_4\left\langle{CO \atop S}\right\rangle C{:}C\left\langle{C_6H_4 \atop CO}\right\rangle S$ (S. 740), mit Isatin zum *Thioindigoscharlach* $C_6H_4\left\langle{CO \atop S}\right\rangle C{:}C\left\langle{C_6H_4 \atop CO}\right\rangle NH$ (S. 755), mit Acenaphtenchinon zum orangerotgefärbten *α-Thionaphtenacenaphtenindigo, Cibascharlach G* $C_6H_4\left\langle{CO \atop S}\right\rangle C{:}C\left\langle{CO \atop \dot{C}_{10}H_6}\right.$ (B. **41**, 3331; M. **29**, 373).

Durch Einwirkung von salpetriger Säure liefert das β-Oxythionaphten *Thionaphtenchinon-α-monoxim*, mit aromatischen Nitrosoverbindungen: *Thionaphtenchinon-α-anile* (S. 740).

α-Oxythionaphten-β-aldehyd $C_6H_4\left\langle{C{-}CHO \atop S}\right\rangle C(OH)$, F. 130°, bildet sich bei der Spaltung des β-Thionaphten-α-indolindigo (S. 750) mit Alkalien (B. **41**, 1038).

β-Oxythionaphten-α-carbonsäure $C_6H_4\left\langle{C(OH) \atop S}\right\rangle C.CO_2H$, Methylester, F. 104°, entsteht aus der Phenylthioglycol-o-carbonsäure (S. 323) beim Verschmelzen mit Aetzalkalien oder beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 40—50° (A. **351**, 405):

$$C_6H_4\left\langle{COOH \atop S{-}CH_2.COOH}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle{C(OH) \atop S}\right\rangle C.CO_2H.$$

Sie zerfällt leicht in CO_2 und β-Oxythionaphten und liefert daher mit Aldehyden, salpetriger Säure etc. die gleichen Umsetzungsproducte wie dieses; bei der Oxydation entsteht ebenfalls Thioindigorot.

β-Amidothionaphten $C_6H_4\left\langle{C(NH_2) \atop S}\right\rangle CH$, ölig, Acetverb. F. 169°, besitzt den characteristischen Geruch des α-Naphtylamins; man erhält es durch CO_2-Abspaltung aus der **β-Amidothionaphten-α-carbonsäure** $C_8H_4S(NH_2)CO_2H$, F. 146° u. Zers., die durch Verseifen der o-Cyanphenylthioglycolsäure mittelst verdünnter Alkalien oder kalter conc. SO_4H_2 gewonnen wird:

$$C_6H_4\left\langle{CN \atop S{-}CH_2.CO_2H}\right. \rightarrow \left[C_6H_4\left\langle{CONH_2 \atop S{-}CH_2.CO_2H}\right.\right] \rightarrow C_6H_4\left\langle{C(NH_2) \atop S}\right\rangle C.CO_2H.$$

Beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren geht das β-Amidothionaphten leicht in β-Oxythionaphten über (A. **351**, 412; C. 1908 I, 424).

Thionaphtenchinon, *α,β-Diketodihydrothionaphten* $C_6H_4\langle{}^{CO}_{S}\rangle CO$, gelbe Prismen, F. 121°, Kp. 247° (vgl. S. 376)[1]). Es wird gewonnen: 1. aus den Thionaphtenchinon-α-anilen (s. u.) durch Spaltung mit verd. Mineralsäuren (C. 1909 II, 1603; B. **43**, 1370); 2. aus dem Thionaphtenchinon-α-oxim (Isonitrosothioindoxyl) (s. u.) durch Hydrolyse mit 50 pctiger Schwefelsäure, oder besser durch Reduction zum α-Amido-β-oxythionaphten und Oxydation desselben mit Eisenchlorid; 3. aus dem α-Dibrom-β-ketodihydrothionaphten (S. 739) durch Kochen mit Wasser oder Bleiacetatlösung (B. **41**, 234; C. 1909 II, 767).

Das Thionaphtenchinon gleicht in seinem Verhalten dem Isatin (S. 753). Wie dieses liefert es mit Thiophen und conc. SO_4H_2 eine dunkelblaue Färbung (vgl. S. 716). Mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin reagirt es unter Bildung des Thionaphtenchinon-β-oxims $C_8H_4OS(:NOH)$, F. 186°, bez. Thionaphtenchinon-β-phenylhydrazons $C_8H_4OS(:N.NHC_6H_5)$, F. 166°; ein Dioxim oder Diphenylhydrazon entsteht nicht. Dagegen liefert das aus β-Oxythionaphten mit salpetriger Säure erhaltene **Thionaphtenchinon-α-oxim**, *Isonitrosothioindoxyl* $C_6H_4\langle{}^{CO}_{S}\rangle C:NOH$, F. 172° u. Zers., mit Phenylhydrazin das Thionaphtenchinon-α-oxim-β-phenylhydrazon $C_8H_4S(:NOH)(:NNHC_6H_5)$, F. 154° (C. 1909 II, 1393).

Thionaphtenchinon-α-anil $C_6H_4\langle{}^{CO}_{S}\rangle C:NC_6H_5$, F. 151°, aus α-Dibrom-β-ketodihydrothionaphten und Anilin; p-Mono- und Dialkylamido-α-anile des Thionaphtenchinons sind durch Condensation von β-Oxythionaphten mit p-Nitrosoalkylanilinen gewonnen worden (B. **43**, 1370).

Mit β-Oxythionaphten, Indoxyl und ähnlich gebauten Verbindungen mit reactionsfähiger Methylengruppe vereinigt sich das Thionaphtenchinon unter Abspaltung von Wasser zu indigoïden Farbstoffen, wobei stets das in β-Stellung befindliche Carbonyl in Reaction tritt: **Thioindirubin**, *α,β-Bisthionaphtenindigo* $S\langle{}^{C_6H_4}_{CO}\rangle C:C\langle{}^{S}_{CO}\rangle C_6H_4$, rote Nadeln, F. 206° (M. **29**, 373), **β-Thionaphten-α-indolindigo** $S\langle{}^{C_6H_4}_{CO}\rangle C:C\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C_6H_4$ (S. 750). Die stellungsisomeren Farbstoffe entstehen durch Umsetzung der gleichen Verbindungen mit α-Dibrom-β-ketodihydrothionaphten oder Thionaphtenchinon-α-anilen (s. u. Thioindigorot).

Thioindigorot $C_6H_4\langle{}^{CO}_{S}\rangle C:C\langle{}^{CO}_{S}\rangle C_6H_4$ (P. Friedländer, B. **39**, 1060; A. **351**, 390), das schwefelhaltige Structuranalogon des Indigoblau, ist wie dieses ein Küpenfarbstoff, der die Faser in stumpfen, violettroten Tönen anfärbt und wegen der Echtheit seiner Färbungen ein besonderes technisches Interesse besitzt. Er krystallisirt aus Nitrobenzol in braunroten, glänzenden Nadeln, die oberhalb 280° schmelzen und bereits unterhalb dieser Temperatur sublimiren. Bei höherer Temperatur verwandelt er sich in einen orangeroten Dampf und destillirt fast unzersetzt. Seine Lösungen zeigen starke gelbrote Fluorescenz.

Darstellungsmethoden (vgl. Chem. Ind. **32**, 565): 1. Oxydation von β-Oxythionaphten oder dessen Carbonsäure in alkalischer Lösung

---

[1]) Die dort gebrauchte Bezeichnung der Verbindung als *Thioisatin* ist zweckmässig zu streichen, da sie zu Verwechslungen Veranlassung giebt; vgl. S. 754.

durch den Luftsauerstoff, oder besser mittelst Ferricyankalium, Eisenchlorid etc.:

$$2C_6H_4\langle{}^{C(OH)}_{S}\rangle CH \xrightarrow[-2H_2O]{2O} C_6H_4\langle{}^{CO}_{S}\rangle C:C\langle{}^{CO}_{S}\rangle C_6H_4.$$

2. Condensation der aus Acetylendichlorid und Thiosalicylsäure gewonnenen Acetylenbisthiosalicylsäure (S. 323) mittelst saurer Condensationsmittel z. B. Chlorsulfonsäure (C. 1909 I, 605):

$$C_6H_4\langle{}^{COOH}_{S}\rangle CH:CH\langle{}_{S}^{HOCO}\rangle C_6H_4 \xrightarrow{-2H_2O} C_6H_4\langle{}^{CO}_{S}\rangle C:C\langle{}^{CO}_{S}\rangle C_6H_4.$$

3. Oxydation von o-Acetothiophenol mittelst Luftsauerstoff in alkalischer Lösung (C. 1908 I, 2118):

$$2C_6H_4\langle{}^{CO-CH_3}_{SH} \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{CO}_{S}\rangle C:C\langle{}^{CO}_{S}\rangle C_6H_4.$$

Diese Methode eignet sich vor allem zur Gewinnung der technisch wertvollen Alkoxyderivate des Thioindigorot (C. 1908 II, 1659).

Die folgenden Bildungsweisen besitzen nur theoretisches Interesse:

4. Behandlung von Thionaphtenchinon-α-anil mit Schwefelwasserstoff in Eisessiglösung unter Abscheidung von Schwefel (M. **29**, 371).

5. Condensation von α-Dibrom-β-ketodihydrothionaphten oder Thionaphtenchinon-α-anil mit β-Oxythionaphten.

Behandelt man Thioindigorot mit Zinkstaub und Alkali oder alkalischer Hydrosulfitlösung, so erhält man eine schwach gelb gefärbte Lösung, aus der durch Säuren das **Thioindigoweiss** $C_{16}H_{10}O_2S_2$ in Form eines weissen Niederschlages gefällt wird. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien und geht durch Oxydation an der Luft wieder in Thioindigorot über. Da es auch durch gemässigte Oxydation von β-Oxythionaphten (Thioindoxyl) mit $FeCl_3$ oder NaClO erhalten werden kann, so ist es als Bisthioindoxyl: $C_6H_4\langle{}^{C(OH)}_{S}\rangle C-C\langle{}^{C(OH)}_{S}\rangle C_6H_4$ zu betrachten. Diacetverbindung F. 240° (M. **29**, 372).

Technisch wertvoll sind eine Reihe von Substitutionsproducten des Thioindigorot, so vor allem die Halogen-, Alkoxy- und Alkylthioderivate. Es zeigt sich hierbei, dass durch Substitution in p-Stellung zum Carbonyl die Nuance nach Gelb, durch eine solche in p-Stellung zum S-Atom dieselbe nach Blau verschoben wird (Handelsmarken vgl. Ch. Ztg. **35**, 1159).

peri-**Naphtylthioindigo** $C_{10}H_6\left\{{}^{[1]CO}_{[8]S}\right\rangle C:C\left\langle{}^{CO[1]}_{S[8]}\right\} C_{10}H_6$, blauschwarzes Pulver, aus Naphtylthioglycol-peri-carbonsäure (C. 1908 I, 1815).

7. Benzopyrrol- oder Indolgruppe.

Die wichtigsten der hierher gehörigen Substanzen wurden beim Abbau des *Indigoblau* aufgefunden, zu dem die Indolkörper in naher genetischer Beziehung stehen. Das Indol und Abkömmlinge desselben sind ferner wie die Pyrrole physiologisch wichtig als Spaltungsproducte von Eiweisskörpern. Als Derivate des Pyrrols zeigen das Indol und namentlich die Methylindole die meisten Reactionen des Pyrrols (B. **19**, 2988). Durch Ringspaltung werden die Indolkörper meist in Orthoamidosäuren des Benzols übergeführt. Die Erkenntnis der Constitution des Indols und seiner Abkömmlinge und ihrer Beziehungen zum Indigo beruhen wesentlich auf den Untersuchungen von A. v. Baeyer (S. 757).

Indol $C_8H_7N = C_6H_4\langle{}^{CH(\beta)}_{NH}\rangle CH(\alpha)$, F. 52°, Kp. 245° u. Zers., findet sich im Steinkohlenteer und wird aus der bei 240—260° siedenden Fraction durch Ueberführung in die feste, leicht wieder zerlegbare Indolalkaliverbindung durch Erhitzen mit Aetzkali oder Natriumamid abgeschieden (B. **43**, 3520). Künstlich wird Indol erhalten 1. durch Destillation sauerstoffhaltiger Abkömmlinge, wie Oxindol (S. 752), Indigoblau (S. 756), mit Zinkstaub wobei der Indigo mit Zinn und Salzsäure vorreducirt werden muß; am besten stellt man es dar durch Reduction mit Na-amalgam oder Zinkstaub und Alkali aus Indoxyl, bez. der Indoxylsäureschmelze aus Anthranilinoessigsäure und Natron (S. 749), in welcher sich bereits eine gewisse Menge Indol findet (B. **37**, 1134; C. 1904 II, 166). Durch Behandlung mit activem Sauerstoff oder Sulfomonopersäure wird Indol wieder in Indigo verwandelt (C. 1902 II, 173; 1909 II, 31).

2. Durch Condensation aus verschiedenen o-Amidosubstitutionsproducten des Benzols oder o-Nitrokörpern durch Reduction, so aus o-*Amidochlorstyrol* (S. 391) mit Natriumalkoholat: $C_6H_4\langle{}^{CH=CHCl}_{NH_2} \rightarrow C_6H_4\langle{}^{CH}_{NH}\rangle CH$ analog dem Cumaron (S. 733) und Thionaphten (S. 738); ferner aus o-*Nitrophenylacetaldehyd* oder o-*Nitrozimmtsäure* durch Reduction: $C_6H_4\langle{}^{CH_2.CHO}_{NO_2} \rightarrow$ $C_6H_4\langle{}^{CH}_{NH}\rangle CH$; ähnlich verläuft wahrscheinlich auch die Bildung des Indols aus *Phenylglycocoll* $C_6H_5NH.CH_2.COOH$ und Calciumformiat (B. **28**, R. 654; vgl. a. C. 1909 II, 1096).

3. Auf Orthocondensation beruhen auch die pyrogenen Bildungen des Indols aus alkylirten Anilinen, Tetrahydrochinolin, und besonders reichlich aus *Cumidin* und *Methyl*-o-*toluidin* bei der Destillation durch glühende Röhren (C. 1907 I, 571).

4. Schliesslich entsteht Indol (neben Skatol, s. d.) aus *Albuminaten* bei der Pankreasfäulnis oder dem Schmelzen mit Kali. Bemerkenswert ist das Vorkommen von Indol im *Jasmin*- und *Orangeblütenöl* (B. **32**, 2612), in dem aetherischen Blütenöl von *Robinia pseudacacia* (Ch. Ztg. **34**, 814), sowie in den Blütenausdünstungen zahlreicher anderer Pflanzen (C. 1911 I, 1367).

Verhalten: Indol krystallisirt aus Wasser in glänzenden Blättchen, riecht eigentümlich, dem Naphtylamin ähnlich, und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Die Lösungen sowohl wie der Dampf färben einen mit Salzsäure und Alkohol befeuchteten Fichtenspan kirschrot (vgl. Pyrrol S. 722). Das Indol zeigt nur schwach basische Eigenschaften und wird durch Säuren leicht verharzt. Analog wie im Pyrrol (S. 724) lässt sich der Imidwasserstoff durch Kalium oder Natrium ersetzen. Mit Methylmagnesiumjodid reagirt es unter Entwicklung von Methan und Bildung von Indylmagnesiumjodid $C_8H_6N.MgJ$, das mit CO_2 N-Indolcarbonsäure, mit Alkyljodiden dagegen β-Alkylindole, mit Säurechloriden β-Indylketone liefert (C. 1911 I, 1852 ff.). Mit Pikrinsäure bildet das Indol eine in roten Nadeln krystallisirende Verbindung, mit Natriumbisulfit eine Hydrosulfonsäure (B. **32**, 2615). Bei der Einwirkung von Chloroform und Alkali verhält sich das Indol dem Pyrrol (S. 723) völlig analog; neben β-Indolaldehyd (S. 747) entsteht unter Erweiterung des Indolringes β-Chlorchinolin (B. **39**, 2516).

Die Substituenten des Indols im Pyrrolring werden mit α-, β-, n-, oder Py(1,2,3), im Benzolring mit 1,2,3,4 oder Bz(1,2,3,4) bezeichnet (A. **236**, 121).

Manche Abkömmlinge des Indols leiten sich von einer desmotropen Form, dem sog. *Indolenin* $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2\\N\end{matrix}\right\}CH$, ab; vgl. Trimethylindolenine (S. 746), Nitroso-α-alkylindole (S. 746), Diazoindole (S. 747) u. a. (C. 1908 II, 605).

n-Nitrosoindol $C_8H_6N.NO$, F. 172°, aus Indol und Natriumnitrit, besitzt wahrscheinlich die verdoppelte Formel (C. 1891 II, 62). n-Acetylindol $C_8H_6N.COCH_3$, Kp. 152°, entsteht neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von Indol mit Essigsäureanhydrid (B. **23**, 1359, 2296). n-Benzoylindol $C_8H_6N.COC_6H_5$, F. 68°, aus Indolnatrium und Benzoylchlorid (B. **43**, 3523).

1. **Homologe Indole** entstehen:

1. Aehnlich dem Indol aus o-Amidoverbindungen der Benzolreihe durch Ringschluss:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH_2CO.CH_3\\ \diagdown NH_2\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH \diagdown\\ \diagdown NH \diagup\end{matrix}C.CH_3$$

o-Amidobenzylmethylketon α-Methylindol;

aus o-Amidodesoxybenzoïn (S. 587) bildet sich: α-Phenylindol, aus o-Methylamido-ω-chlorstyrol: n-Methylindol.

2. Durch Erhitzen von Anilinen mit Verbindungen, welche die Gruppe -CO.CHCl- enthalten: als Zwischenproducte bilden sich hierbei Verbindungen mit der Gruppe ArN:Ċ.ĊH.NHAr; aus Anilin mit Chloraceton entsteht so α-Methylindol, mit Phenacylbromid: α-Phenylindol, mit β-Bromlaevulinsäure unter gleichzeitiger CO_2-Abspaltung: α,β-Dimethylindol; über den Verlauf dieser Reactionen vgl. B. **25**, 2860; **26**, 1336, 2638; **37**, 867. Aehnlich condensirt sich auch Benzoïn mit Anilin zu α,β-Diphenylindol, mit m-Phenylendiamin zu einem tetraphenylirten Benzodipyrrol (C. 1899 II, 251; 1910 II, 221).

3. Eine bemerkenswerte Reaction ist die Bildung von Alkylindolen durch Condensation der Phenylhydrazone von Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren unter NH_3-Abspaltung beim Erhitzen mit Salzsäure oder Chlorzink (E. Fischer, B. **19**, 1563; **22**, R. 14):

$$C_6H_5NH{-}N{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix}\diagup C(CH_3) \diagdown\\ \diagdown NH \diagup\end{matrix}CH$$

$$C_6H_5.N(CH_3){-}N{=}C\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH \diagdown\\ \diagdown N(CH_3) \diagup\end{matrix}C.CH_3$$

$$C_6H_5NH{-}N{=}C\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CO_2R\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH \diagdown\\ \diagdown NH \diagup\end{matrix}C.CO_2R$$

Besonders leicht reagirt Brenztraubensäure mit as-Alkylphenylhydrazinen beim Erwärmen mit verd. HCl, SO_4H_2 oder PO_4H_3 unter Bildung von n-Alkylindolcarbonsäuren. Die Phenylhydrazone von β-Ketonsäuren, wie Acetessigester u. a., geben meist Pyrazolone (s. d.), einige bilden beim Erhitzen mit conc. SO_4H_2 auch Indolderivate (B. **27**, R. 793), besonders die as-Alkylphenylhydrazone.

Bei Aldehyden und Ketonen, welche tertiäre Methingruppen in Nachbarschaft der CO-Gruppen enthalten, verlaufen die Condensationen (welche mittelst alkohol. $ZnCl_2$, HJ-Säure oder Zinnchlorür und Salzsäure erzielt werden) unter Austritt des tertiären H-Atoms meist in einer modificirten Weise. Die Phenylhydrazone liefern Derivate einer Pseudoform des Indols,

des *Indolenins* (S. 743), die as-Alkylphenylhydrazone geben Derivate eines Dihydroindols oder *Indolins* (B. **31**, 1488, 1948; M. **21**, 156; C. 1900 I, 867; vgl. auch *Indolinone* S. 751):

1. $C_6H_5NHN{:}C\langle^{CH(CH_3)_2}_{CH_3} \rightarrow C_6H_4\langle^{C(CH_3)_2}_{N=\!=\!=}\rangle CCH_3$ Trimethylindolenin

2. $C_6H_5N(CH_3)N{:}C\langle^{CH(CH_3)_2}_{CH_3} \rightarrow C_6H_4\langle^{C(CH_3)_2}_{N(CH_3)}\rangle C{:}CH_2$ Trimethylmethylenindolin

3. $C_6H_5N(CH_3)N{:}C\langle^{CH(CH_3)_2}_{H} \rightarrow C_6H_4\langle^{C(CH_3)_2}_{N(CH_3)}\rangle C\langle^{OH}_{H}$ Trimethylindolinol.

4. Polymere Alkylpyrrole (S. 725) gehen beim Stehen mit verd. SO_4H_2 bez. Behandlung mit conc. Alkali unter NH_3-Abgabe in alkylirte Indole über, z. B. giebt Tetramethyldipyrrol: α,β,2,3-Tetramethylindol (vgl. C. 1901 II, 1135).

5. Ueber die Bildung von Indolen oder Benzopyrrolderivaten aus Pyrrolen mit 1,4-Diketonen z. B. eines Bz-1,4-*Dimethylindols* aus Pyrrol und Acetonylaceton s. B. **35**, 2607; C. 1902 II, 1472; 1905 I, 1154.

Verhalten: Die im Pyrrolkerne substituirten Alkylindole besitzen meist fäkalartigen Geruch und sind unzersetzt destillirbar; die Phenylindole sind nicht flüchtig und geruchlos. Gegen Säuren sind die homologen Indole beständiger als das Indol, aus den Lösungen in conc. Säuren werden sie durch Wasser wieder gefällt. Mit Pikrinsäure bilden sie in roten Nadeln krystallisirende Verbindungen. Die meisten Indole mit Ausnahme der α,β-Dialkylindole sowie der Indolcarbonsäuren geben die Fichtenspanreaction. Beim Schmelzen mit Kali geben die Alkylindole, gleich den Alkylpyrrolen, Indolcarbonsäuren. Mit Säureanhydriden, salpetriger Säure, Diazobenzolsalzen u. s. w. reagiren die Indole wie die Pyrrole (S. 725), indem H-Atome des Pyrrolkerns durch die Acidyl-, Isonitroso-, Benzolazogruppe u. s. w. ersetzt werden. Mit Aldehyden (1 Mol.) condensiren sich α-substituirte Indole, wie Methylketol (S. 745), α-Phenylindol (2 Mol.) unter Austritt der β-ständigen H-Atome zu Verbindungen des Typus $C_6H_4\left\{\begin{matrix}C\text{——}CHR^1\text{——}C\\ \rangle CR \qquad RC\langle\\ NH \qquad\quad HN\end{matrix}\right\}C_6H_4$ (B. **36**, 4326; **37**, 322, 1221; J. pr. Ch. [2] **61**, 249). Durch Oxydation gehen diese Condensationsproducte in fuchsinähnliche Farbstoffe, sog. *Rosindole*, über, die auch direct durch Condensation der entsprechenden Indole mit Benzoylchlorid mittelst $ZnCl_2$ erhalten werden (B. **20**, 815). Wie Aldehyde reagirt auch die Ketogruppe der p_2-Diamidobenzophenone (S. 548) unter Bildung roter bis violetter Farbstoffe (C. 1902 I, 610). Methylketol vereinigt sich mit Aldehyden auch im molecularen Verhältnis zu Verbindungen vom Typus: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}C{=}CHR\\ N\!\!\gg\!C.CH_3\end{matrix}\right.$ (B. **36**, 308; **38**, 2640). In dieser Desmotropieform (vgl. S. 743) reagirt das Methylketol auch mit aromatischen Nitrosoverbindungen (C. 1908 II, 650).

Eigentümlich ist das Verhalten des Indols und der alkylirten Indole bei durchgreifender Behandlung mit Jodalkylen. Z. B. tritt beim Indol oder dem Methylketol bei der Behandlung mit Jodmethyl nach Methylirung der H-Atome des Pyrrolkerns noch eine weitere Methylgruppe ein: es ent-

steht n,β,β-*Trimethyl-α-methylenindolin*, dessen Constitution durch seine Synthese (s. S. 744), durch die Oxydation zu Trimethylindolinon (S. 752) und durch den Abbau zu dem synthetischen *Trimethylindolenin* (s. S. 746) bewiesen wird, aus welch letzterem es durch Methylirung wieder entsteht (B. **31**, 1488; C. 1898 II, 542; 1899 I, 280):

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(CH_3)_2\\N(CH_3)\end{matrix}\right\rangle CCH_3 \rightarrow C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(CH_3)_2\\N(CH_3)\end{matrix}\right\rangle C{:}CH_2 \overset{\leftarrow}{\rightarrow} C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(CH_3)_2\\N=\!=\!=\end{matrix}\right\rangle CCH_3 \quad C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(CH_3)_2\\N(CH_3)\end{matrix}\right\rangle CO.$$

Das Trimethylmethylenindolin giebt bei weiterer Methylirung noch *Aethyliden-* und *Isopropyliden-trimethylindolin*, die auch synthetisch aus Aethylisopropylketon- und Diisopropylketon-methylphenylhydrazon nach Bildungsweise 3 (S. 743) gewonnen werden:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(CH_3)_2\\N(CH_3)\end{matrix}\right\rangle C{:}CHCH_3 \longrightarrow C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(CH_3)_2\\N(CH_3)\end{matrix}\right\rangle C{:}C\left\langle\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right. \longleftarrow C_6H_5N(CH_3)N{:}C\left\langle\begin{matrix}CH(CH_3)_2\\CH(CH_3)_2\end{matrix}\right. .$$

Aehnliche Vorgänge spielen sich bei Aethylirung methylirter, aethylirter oder phenylirter Indole ab, bei denen ausserdem Isomerisationen durch Wanderung von Alkylgruppen beobachtet worden sind (C. 1899 I, 282; 1900 I, 867; 1902 II, 1322).

Beim Erwärmen mit Chloroform und Natriumalkoholat geben die Alkylindole ähnlich wie Pyrrol (S. 723) und Indol (S. 742) unter Ringerweiterung β-Chlorchinoline neben Indolaldehyden. α,β-Dimethylindol liefert als primäres Product β-*Dichlormethyl-α,β-dimethylindolenin*, das beim Erwärmen mit Natriumaethylat in β-*Chlor-α,γ-dimethylchinolin* übergeht (C. 1905 I, 1155):

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)\\NH\end{matrix}\right\rangle C.CH_3 \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CHCl_2)(CH_3)\\N=\!=\!=\!=\!=\end{matrix}\right\rangle C.CH_3 \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CH_3){:}CCl\\N=\!=\!=\dot{C}.CH_3\end{matrix}\right. .$$

n-Methylindol $C_8H_6N.CH_3$, Kp. 239°, **n-Aethylindol**, Kp. 247°, **n-Allylindol**, Kp. 252° (B. **26**, 2175), **n-Phenylindol**, Kp. 327°, sind aus ihren Carbonsäuren durch CO_2-Abspaltung erhalten worden. n-Methyl- und n-Aethylindol werden durch Brom und Natronlauge zu Methyl- und Aethyl-ψ-isatin (S. 753) oxydirt.

α-Methylindol, Methylketol $C_8H_5(CH_3)NH$, F. 59°, Kp. 268°, aus o-Amidobenzylketon, aus Acetonphenylhydrazon u. a. m. (s. o.) gleicht im Geruch und Verhalten dem Indol. Durch Kalischmelze bildet es α-Indolcarbonsäure, durch Oxydation mit MnO_4K unter Spaltung des Indolrings: Acetanthranilsäure. Beim Durchleiten durch glühende Röhren wird es ähnlich wie α-Methylpyrrol (S. 723) in *Chinolin* umgelagert (B. **38**, 1949). Mit Chloroform und Natriumalkoholat liefert es β-*Chlorchinaldin* (B. **21**, 1940).

β-Methylindol, Skatol, F. 95°, Kp. 265°, findet sich neben wenig Indol in den menschlichen Fäces, entsteht bei der Fäulnis oder Kalischmelze von Eiweisstoffen und wird am leichtesten synthetisch aus Propylidenphenylhydrazon (s. o.) gewonnen. Geruch intensiv fäcalartig. Mit Chloroform und Natriumalkoholat giebt es β-*Chlorlepidin* (B. **39**, 4388). **β-Aethylindol**, F. 43°, aus Indylmagnesiumjodid und C_2H_5MgJ, sowie aus n-Butyraldehydphenylhydrazon (C. 1905 II, 677).

α,β-Dimethylindol, F. 106°, aus Methylaethylketonphenylhydrazon (A. **236**, 128).

n,α,β-Trimethylindol, Kp. 280° (s. o.). **α,β,2,3-Tetramethylindol** aus Tetramethyldipyrrol s. S. 725 und B. **22**, 1924.

α-Phenylindol, F. 187°, wird aus Acetophenonphenylhydrazon, aus o-Nitrodesoxybenzoïn, aus Phenacylbromid und Anilin, ferner durch Umlagerung von **β-Phenylindol**, F. 89°, beim Erhitzen mit Chlorzink auf 170°

erhalten (B. **21**, 1811); ähnliche Umlagerungen zeigen auch Methylphenylindole (B. **22**, R. 672). **α,β-Diphenylindol**, F. 124°, aus Desoxybenzoïnphenylhydrazon oder Desylanilid (B. **26**, 1341). **α-Thiënylindol**, F. 162°; **α-Naphtylindol**, F. 180°, entstehen aus den Phenylhydrazonen von Naphtyl- und Thiënylmethylketon (B. **38**, 217). **β-Naphtindol** $C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}[\alpha]CH \\ [\beta]NH\end{matrix}\right\rangle CH$ wird aus seiner Sulfosäure (s. u.) gewonnen (B. **31**, 251).

3,β,β-Trimethylindolenin $CH_3C_6H_3\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)_2 \\ N\end{matrix}\right\rangle CH$, F. 143°, aus Isobutyraldehyd-p-tolylhydrazon, polymerisirt sich beim Aufbewahren. Beim Kochen mit Salzsäure wird es in **3,α,β-Trimethylindol**, F. 190°, umgelagert (M. **27**, 731). **α,β,β-Trimethylindolenin** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)_2 \\ N\end{matrix}\right\rangle CCH_3$, Kp. 229° (C. 1899 II, 436), aus Methylisopropylketonphenylhydrazon (s. o.); **α,β-Dimethyl-β-aethylindolenin**, Kp. 243°, aus Methylaethylacetonphenylhydrazon (vgl. C. 1900 I, 867). **α-Methyl-β,β-diaethylindolenin** wird durch Aethyliren von Methylketol erhalten (C. 1899 I, 280).

2. Chlorsubstitutionsproducte der Indole entstehen durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf die aetherische Lösung der Indole, oder aus den sauerstoffhaltigen Abkömmlingen: Oxindol und Dioxindol mit PCl_5. **α-Chlorindol** C_8H_5ClNH, F. 91,5°, geht beim Erwärmen mit Mineralsäuren leicht in Oxindol (S. 752) über. **α,β-Dichlorindol** $C_8H_4Cl_2NH$, F. 104°, **α-Chlor-β-bromindol** $C_8H_4ClBrNH$, F. 92° u. Zers. (C. 1905 II, 1346; 1906 I, 854). **β-Jodindol** C_8H_5JNH, F. 72°, s. B. **41**, 4005. **β-Jod-α-methylindol**, F. 82°, s. C. 1909 II, 282.

3. Sulfosäuren der Indole und Naphtindole, welche die Sulfogruppe im Pyrrolkern enthalten, sind synthetisch aus Methyl- und Aethylanilin und aus den Naphtylaminen durch Condensation mit *Glyoxalbisulfit* dargestellt worden (B. **27**, 3258; **31**, 250; **41**, 1367): **n-Methylindol-α-sulfosäure** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH \\ N(CH_3)\end{matrix}\right\rangle C.SO_3H$ geht beim Kochen mit Salzsäure, unter Abspaltung von SO_2, leicht in *n-Methyloxindol* über.

4. Nitroso-, Nitro- und Benzolazoderivate: Mit salpetriger Säure, aus NO_2Na und Eisessig oder besser Amylnitrit und Na-alkoholat, und mit Salpetersäure, aus Aethylnitrat und Natrium in Aether, reagiren glatt nur solche Indole, deren H-Atom in β-Stellung unsubstituirt ist, wie Indol, Methylketol, α-Phenylindol; man erhält aus letzteren Nitroso- und Nitroderivate, die jedoch auch in der tautomeren Form von Isonitroso- und Isonitrokörpern reagiren (vgl. die Tautomerie der Nitrosophenole S. 196):

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}C-NO \\ \quad CH \\ NH\end{matrix}\right. \text{ oder } C_6H_4\left\{\begin{matrix}C=NOH \\ \quad CH \\ N\end{matrix}\right. ;\quad C_6H_4\left\{\begin{matrix}C-NO_2 \\ \quad CH \\ NH\end{matrix}\right. \text{ oder } C_6H_4\left\{\begin{matrix}C=NOOH \\ \quad CH \\ N\end{matrix}\right. .$$

Durch Permanganat werden die Nitroso- zu den Nitrokörpern oxydirt. **β-Nitrosoindol** (?), Z.-P. 170° (C. 1907 I, 1543). **β-Nitrosomethylketol**, F. 198° u. Zers., **Nitroso-α-phenylindol**, F. 250°. **β-Nitroindol**, gelbe Nadeln, F. 210°, entsteht auch aus der β-Nitroindol-α-carbonsäure (s. u.), woraus seine Constitution hervorgeht; bei weiterer Nitrirung mit Salpetersäure in Eisessig liefert es **α,β-Dinitroindol**, Z.-P. 260°. **β-Nitromethylketol**, gelbe Schuppen, F. 248°, **β-Nitro-α-phenylindol**, F. 239—241°; das Nitrosophenylindol wird durch Chromsäure zu *Benzoylanthranilsäure* (S. 294), das Nitromethylketol durch Permanganat zu β-Nitroindol-α-carbonsäure oxydirt (C. 1903 II, 121; 1904 I, 1216; II, 710).

Auch mit Diazobenzolsalzen reagiren vorzüglich die α-substituirten Indole: **β-Benzolazomethylketol** $(C_9H_8N)N:NC_6H_5$, F. 115°, **β-Benzolazo-α-phenylindol**, F. 166° (C. 1903 I, 839).

5. Aminoindole: **α-Aminoindol** $C_8H_6N(NH_2)$, glänzende Prismen, Diacetverb. F. 142°, entsteht durch Umlagerung des o-Amidobenzylcyanids beim Erwärmen mit alkohol. Natriumaethylat: $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2.CN\\NH_2\end{matrix}\right. \longrightarrow$ $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\NH\end{matrix}\right\rangle C.NH_2$ (B. **43**, 2543), **β-Aminomethylketol** $C_8H_5N(CH_3)(NH_2)$, F. 113°, und **β-Amino-α-phenylindol**, F. 180°, aus den entsprechenden Nitrosoverbindungen (s. o.) durch Reduction; mit salpetriger Säure liefern die β-Amidoindole gelb gefärbte, auffallend beständige Diazoverbindungen, die sich wahrscheinlich von der Desmotropieformel des Indols (S. 743) ableiten: $\begin{matrix}N\\ \ddot{N}\end{matrix}\rangle C\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C(R)\end{matrix}\right\rangle N$ (vgl. Chinondiazide S. 231 und C. 1905 II, 899; 1906 II, 1127). α-Amidoindol sowie N-Aethyl-β-amidophenylindol bilden demgemäss mit salpetriger Säure keine Diazoverbindungen.

6. Indolaldehyde sind durch Einwirkung von Chloroform und Natriumaethylat auf Indole (vgl. Phenolaldehydsynthese S. 312) neben β-Chlorchinolinen erhalten worden (vgl. S. 745). **β-Indolaldehyd** $C_8H_6N.CHO$, F. 195°, entsteht ferner durch Oxydation von Tryptophan (s. u.) mit $FeCl_3$. Oxim, F. 200°. Durch MnO_4K wird er zur β-Indolcarbonsäure oxydirt. Beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren verwandelt er sich in einen roten Farbstoff (B. **39**, 2516; C. 1911 I, 1420). **α-Methyl-β-indolaldehyd** $C_8H_5N(CH_3).CHO$, F. 198°, ist auch durch Einwirkung von Amylformiat und Natriumaethylat auf α-Methylindol gewonnen worden (C. 1907 I, 1135; 1908 I, 739).

7. Indolketone entstehen durch Umsetzung von Indylmagnesiumjodid (S. 742) mit Säurechloriden (C. 1911 I, 1853). **β-Indylmethylketon** $C_8H_6N.COCH_3$, F. 189°, und **β-Indylaethylketon** $C_8H_6N.COC_2H_5$, F. 158°, liefern bei der Kalischmelze β-Indolcarbonsäure. **β-Indylphenylketon** $C_8H_6N.COC_6H_5$, F. 170°.

8. Indolcarbonsäuren: Carbonsäuren der Indole entstehen ausser 1. nach der synthetischen Bildungsweise aus den Phenylhydrazonen der Brenztraubensäure (S. 743) nach ganz ähnlichen Reactionen wie die Pyrrolcarbonsäuren; 2. durch Erhitzen der Indole mit Na und CO_2; 3. durch Schmelzen der Alkylindole mit Kali (B. **21**, 1925). Beim Erhitzen für sich oder mit Kalk zerfallen die Indolcarbonsäuren in CO_2 und Indole.

n-Indolcarbonsäure $C_8H_6N.CO_2H$, F. 108° u. Zers., aus Indylmagnesiumjodid und CO_2 (C. 1911 I, 1854).

α-Indolcarbonsäure $C_8H_6N.CO_2H$, F. 200° u. Zers., aus Brenztraubensäurephenylhydrazon, aus α-Methylindol durch Kalischmelze, sowie aus *Tetrahydrocarbazol* (S. 764) durch Schmelzen mit Kali; ferner entsteht die Säure durch Reduction von o-Nitrophenylbrenztraubensäure mit Zinkstaub und Eisessig, während mit Natriumamalgam n-Oxyindolcarbonsäure erhalten wird (S. 750 und B. **30**, 1045). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid bildet α-Indolcarbonsäure ein dem *Pyrocoll* (S. 728) analoges Imidanhydrid (B. **22**, 2503); Derivate der Säure, wie Hydrazid, Azid s. C. 1902 I, 1230.

β-Indolcarbonsäure $C_8H_6N.CO_2H$, F. 218° u. Zers., aus Skatol durch Kalischmelze und aus Indol mit CO_2 und Na (B. **43**, 3526), bildet kein Imidanhydrid (B. **23**, 2296). Ihr Nitril, F. 178°, entsteht durch Einwirkung von Ameisensäureester und Natrium auf o-Amidobenzylcyanid, sowie aus β-Indolaldoxim mittelst Essigsäureanhydrid (B. **43**, 2548). **n,α-Dimethylindol-β-carbonsäure** $C_8H_4N(CH_3)_2COOH$, F. 200°, aus Acetessigestermethylphenylhydrazid $C_6H_5N(CH_3).N:C(CH_3).CH_2.CO_2R$.

β-Indolessigsäure, *Skatolcarbonsäure* (C_8H_6N)-β-CH_2COOH, F. 165°, synthetisch aus dem Phenylhydrazon des β-Formylpropionsäureesters (Bd. I) $C_6H_5NHN:CHCH_2CH_2COOC_2H_5$ nach Methode 3. (S. 743) gewonnen (B. **37**, 1801), findet sich neben Indol, Skatol und **Indol-β-propionsäure,** *Skatolessigsäure* (C_8H_6N)-β-CH_2CH_2COOH, F. 134°, synthetisch aus dem Phenylhydrazon des γ-Aldehydobuttersäureesters $C_6H_5NH.N:CH.CH_2.CH_2.CH_2CO_2C_2H_5$ (B. **38**, 2884), in den Fäulnisproducten von Eiweiss. Beide Säuren entstehen durch Abbau aus dem

l-Tryptophan, *Indol-β-alanin* $C_6H_4\langle\begin{matrix}C-CH_2\overset{*}{C}H(NH_2)CO_2H\\ \quad\rangle CH\\ NH\end{matrix}$, F. ca. 289°, einem hydrolytischen Spaltungsproduct der meisten Proteïne. Durch Eisenchlorid wird es zum β-Indolaldehyd (s. o.) oxydirt, von dem ausgehend es synthetisch erhalten wurde. Derselbe vereinigt sich analog wie Benzaldehyd (S. 276) mit Hippursäure, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid zum α-*Benzoylamidoindylacrylsäurelacton*, das durch Aufspaltung mit Natronlauge und Reduction mit Natrium und Alkohol unter gleichzeitiger Abspaltung der Benzoylgruppe rac-Tryptophan liefert (Ellinger, B. **40**, 3029; C. 1908 I, 2180):

$$\underset{CO-O}{C_8H_6N.CH:C-N:C.C_6H_5} \longrightarrow \underset{COONa}{C_8H_6N.CH:C.NH.COC_6H_5} \longrightarrow \underset{COOH}{C_8H_6N.CH_2.CH.NH_2}.$$

Durch Einwirkung von Fäulnisbakterien geht das Tryptophan unter Abspaltung von CO_2 in ω-Amido-β-aethylindol $C_8H_6N.CH_2.CH_2NH_2$, F. 146°, über, das auch synthetisch aus dem Phenylhydrazon des γ-Amidobutyraldehyds durch Erhitzen mit $ZnCl_2$ erhalten wurde (C. 1911 I, 1061). Im Hundeorganismus wird Tryptophan in *Kynurensäure* oder γ-Oxychinolin-β-carbonsäure (s. d.) umgewandelt. Ueber Polypeptide des Tryptophans s. B. **42**, 2331, 4320.

n-Methylindol-β-essigsäure, F. 129°, aus n-Methylindol mit Diazoessigester (C. 1899 I, 1073).

Eine **ββ-Diaethylindolenin-α-carbonsäure** $C_6H_4\langle\begin{matrix}C(C_2H_5)_2\\ N\end{matrix}\rangle CCOOH$ wird aus ββ-Diaethyl-α-methylindolenin (S. 746) durch Oxydation oder aus dem entsprechenden Aldoxim gewonnen, welches aus ββ-Diaethyl-α-methylindolenin mit N_2O_3 entsteht (C. 1899 I, 280; 1900 I, 867).

9. Oxyindolderivate: **Indoxyl, β-Oxyindol** $C_6H_4\langle\begin{matrix}C(OH)\\ NH\end{matrix}\rangle CH$, gelbe Krystalle, F. 85°, entsteht aus Indoxylsäure beim Erwärmen mit Wasser durch CO_2-Abspaltung (B. **35**, 1701). Durch directe Synthese erhält man Indoxyl aus Methylanthranilsäure $CH_3NHC_6H_4COOH$, sowie aus Phenylglycin $C_6H_5NHCH_2COOH$ durch Schmelzen mit Natriumamid (vgl. Indigosynthesen S. 757 und C. 1903 I, 110, 111). Der in den Indigopflanzen enthaltene, indigobildende Stoff, das *Indican* (S. 756), ist wahrscheinlich ein Glycosid des Indoxyls (C. 1900 I, 1294; II, 874; 1910 I, 450). Das Indoxyl ist in Wasser mit gelber Fluorescenz löslich, wenig beständig und leicht verharzend. In conc. Salzsäure löst es sich mit roter Farbe. In alkalischer Lösung oxydirt es sich durch den Sauerstoff der Luft sehr bald zu *Indigoblau*; schneller erfolgt die Oxydation durch Eisenchlorid:

$$\underset{\text{Indoxyl}}{2C_8H_7ON} + 2O = \underset{\text{Indigoblau.}}{(C_8H_5ON)_2} + 2H_2O$$

Beim Erwärmen mit Kaliumpyrosulfat bildet Indoxyl das Kaliumsalz der **Indoxylschwefelsäure** $C_8H_6N.O.SO_3K$, welches sich auch im Harn der

Pflanzenfresser, bez. nach Eingabe von Indol auch im menschlichen Harn findet (*Harnindican*); beim Erwärmen mit Säuren zerfällt das Salz unter Rückbildung von Indoxyl, welches, in der Kälte mit etwas $FeCl_3$ versetzt, Indigoblau bildet (Nachweis von Indoxylschwefelsäure im Harn). Synthetisch ist das Kaliumsalz der Indoxylschwefelsäure aus Phenylglycin-o-carbonsäure durch Schmelzen mit Kali und darauf folgende Behandlung mit Kaliumpyrosulfat erhalten worden.

Schüttelt man die Kalischmelze der Anthranilinoessigsäure mit Benzylchlorid, so entsteht **O,n-Dibenzylindoxyl**, F. 166° (C. 1897 I, 862). Aus Essigsäureanhydrid und freiem Indoxyl entsteht **n-Acetylindoxyl** $C_8H_6ON(CH_3)$, F. 136°, in alkalischer Lösung dagegen **O-Acetylindoxyl** $C_8H_6N(OCOCH_3)$, F. 126°. **O,n-Diacetindoxyl**, F. 82°, aus n-Acetylindoxyl, sowie auch aus Anthranilinoessigsäure mit Essigsäureanhydrid (B. **34**, 1854; C. 1902 II, 491).

Einwirkung von Halogenen auf Indoxyl s. C. 1902 I, 1344.

Indoxylaldehyd $C_6H_4\langle{}^{C(OH)}_{N}\rangle C.CHO$, glänzende Nadeln, die sich bei 160° zersetzen, entsteht durch Verschmelzen von Indigoblau mit Aetzalkalien neben Anthranilsäure, mit der es sich bei Gegenwart von Säuren unter Abspaltung von Wasser zur sog. *Chrysanilsäure* $C_8H_5ON.CH{:}NC_6H_4CO_2H$, vereinigt (B. **43**, 1971).

Indoxylsäure $C_6H_4\langle{}^{C(OH)}_{NH}\rangle C.COOH$, F. 123° u. Zers., entsteht durch Schmelzen mit Aetznatron (B. **17**, 976) aus ihrem Aethylester, welcher 1. durch Reduction mit Schwefelammon aus o-Nitrophenylpropiolsäureester (S. 415) oder dessen Umlagerungsproduct, dem Isatogensäureester, sich bildet; als Zwischenglied dieser Reaction ist der Indoxanthinsäureester (B. **15**, 745) zu betrachten, den man auch durch Oxydation aus Indoxylsäureester erhalten kann:

$$C_6H_4\begin{cases}C{\equiv}C.CO_2R\\NO_2\end{cases}\xrightarrow[\text{Schwefelammon}]{H}C_6H_4\begin{cases}C(OH)\\NH\end{cases}\!\!\!\!>C.CO_2R.$$

2. Durch Condensation von Anilidomalonsäureester (S. 110) beim Erhitzen auf 260—265° (B. **31**, 1816):

$$C_6H_5NHCH\langle{}^{COOR}_{COOR}\longrightarrow C_6H_4\begin{cases}C(OH)\\NH\end{cases}\!\!\!\!>CCOOR.$$

3. Von technischer Wichtigkeit ist die Bildung der Indoxylsäure aus Anthranilinoessigsäure oder Phenylglycin-o-carbonsäure (S. 299) durch Erhitzen mit Aetzalkalien:

$$C_6H_4\langle{}^{COOH}_{NHCH_2COOH}\xrightarrow{NaOH}C_6H_4\langle{}^{C(OH)}_{NH}\rangle CCOOH.$$

Die Ester der Anthranilinoessigsäure werden schon durch Na-aethylatlösung zu Indoxylsäureestern condensirt; noch leichter reagiren die n-Acidyl- und n-Alkylderivate; aus letzteren erhält man n-Alkylindoxylsäureester (B. **35**, 1683, 1699).

Beim Erwärmen mit conc. SO_4H_2 entsteht aus Indoxylsäureester quantitativ *Indigosulfosäure* (S. 760); durch Erhitzen mit Alkali unter Durchleiten von Luft wird er in Indigo übergeführt. Durch Erhitzen des Indoxylsäureesters auf 240—260° wird er wie die Indol-α-carbonsäure (S. 747) in ein dimoleculares Imidanhydrid umgewandelt (B. **35**, 524).

Der Phenolcharacter des Indoxylsäureesters zeigt sich in seiner Löslichkeit in Alkalien, aus den Lösungen wird er durch CO_2 wieder abgeschieden; Jodaethyl bildet mit den Salzen des Indoxylsäureesters **Aethylindoxylsäureester** $C_8H_5(OC_2H_5)N.CO_2R$, der beim Verseifen mit Baryt

Aethylindoxylsäure, F. 160°, giebt; diese Säure spaltet beim Erhitzen CO_2 ab und bildet **Aethylindoxyl** $C_8H_6(OC_2H_5)N$, das im Geruch und Verhalten dem Indol gleicht; beim Erwärmen mit HCl giebt Aethylindoxylsäure *Indoxyl*, bei Einwirkung von salpetriger Säure *Pseudoisatoxim* (S. 754).

Bei manchen Reactionen liefert Indoxyl, sowie die Indoxylsäure, Producte, die sich von einem dem Indoxyl isomeren **Pseudoindoxyl** oder *Dihydro-β-ketoindol* $C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle CH_2$ ableiten. In dieser Form reagiren Indoxyl und Indoxylsäure mit Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren, wie Benzaldehyd, Brenztraubensäure u. s. w. unter Bildung von sog. **Indogeniden**, die zweiwertige Gruppe $C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C=$ wird **Indogen** genannt (B. **16**, 2197):

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C{=}CHC_6H_5 \qquad C_6H_5\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C{=}C(CH_3)CO_2H$$

Indogenid des Benzaldehyds Indogenid der Brenztraubensäure.

Die Indogenide des Protocatechualdehyds und der Amidobenzaldehyde haben Farbstoffcharacter (C. 1903 I, 34).

Bei Einwirkung von Isatin auf Indoxyl (B. **17**, 976) entsteht das Indogenid **Indirubin** (S. 761):

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle CH_2 + OC\langle{}^{C_6H_4}_{CO}\rangle NH \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C{=}C\langle{}^{C_6H_4}_{CO}\rangle NH,$$

welches isomer ist mit Indigoblau; letzteres entsteht durch Oxydation von Indoxyl (S. 748) oder durch Condensation von Indoxyl mit Isatinchlorid oder Isatin-α-anil und ist demnach als **Diindogen** aufzufassen:

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C{=}C\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C_6H_4$$

Indigoblau (Diindogen).

In analoger Weise erhält man aus Indoxyl und Thionaphtenchinon den **β-Thionaphten-α-indolindigo** $C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C{:}C\langle{}^{C_6H_4}_{CO}\rangle S$ (M. **29**, 375), aus Indoxyl und Acenaphtenchinon den violett gefärbten **Acenaphten-α-indolindigo** $C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C{:}C\langle{}^{CO}_{\dot{C}_{10}H_6}$ (B. **41**, 3332).

β-Aethoxy-α-methylindol $C_8H_5N(OC_2H_5)(CH_3)$, F. 142°, aus Aethoxyacetonphenylhydrazon $C_6H_5NHN{:}C(CH_3)CH_2OC_2H_5$ (B. **25**, R. 417).

Eine mit der Indoxylsäure isomere **n-Oxyindol-α-carbonsäure**, F. 159° u. Zers., entsteht aus o-Nitrobenzylmalonsäure durch Kochen mit Natronlauge: $C_6H_4\langle{}^{NO_2}_{CH_2-CH(COOH)_2} \rightarrow C_6H_4\langle{}^{N(OH)}_{CH=\!=}\rangle C(COOH)$, sowie bei der Reduction von o-Nitrophenylbrenztraubensäure mit Natriumamalgam. Durch Reduction geht die Säure leicht in α-Indolcarbonsäure über. Durch Oxydation mit MnO_4K liefert sie: o-Azoxybenzoësäure, mit Chromsäure: Isatin. Sie lässt sich leicht in der NOH-Gruppe acidyliren und alkyliren. Chlorkalk, H_2O_2 u. a. wandeln die n-Oxyindolcarbonsäure in einen blauen, dem Indigo ähnlichen, aber alkalilöslichen und unbeständigen Farbstoff: **Indoxin** um, beim Lösen in conc. SO_4H_2 und Stehen der verdünnten Lösung an der Luft scheidet sich **Indigo** in guter Ausbeute ab (B. **29**, 639; **30**, 1045, 1052).

α-Phenyl-n-oxyindol $C_8H_5N(C_6H_5)(OH)$, F. 175°, bildet sich aus Benzoïnoxim mit conc. SO_4H_2 (C. 1907 I, 732).

Hydroindolderivate: Indol lässt sich auf electrolytischem Wege, wenn auch wenig glatt zum **Dihydroindol**, *Indolin* $C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{NH}\rangle CH_2$, Kp. 221°, reduciren, das auch aus n-Methylindolin durch Erhitzen mit HJ und Phos-

phor erhalten werden kann (C. 1905 II, 335; 1908 II, 1263). n-Benzoylindolin, F. 119°; Nitrosoindolin, F. 84°. Leichter erfolgt die Reduction der alkylirten Indole entweder auf electrolytischem Wege oder mit Sn und Salzsäure. Die Hydroindole oder Indoline zeigen ein von der Muttersubstanz sehr verschiedenes Verhalten; sie stehen in ihren Eigenschaften den *alkylirten Anilinen* nahe, und verhalten sich zu den Tetrahydrochinolinen (s. d.), die einen sechsgliedrigen hydrirten Pyridinring mit dem Benzolkern condensirt enthalten, wie Aethyl- zu Propylanilin (*cyclische Homologie* vgl. B. **26**, 1285). Durch Silbersulfat können die Dihydroindole wieder zu Indolen oxydirt werden (B. **27**, 827). **n-Methylindolin** $C_8H_8N(CH_3)$, Kp. 216° (A. **239**, 246). **Dihydromethylketol**, *α-Methylindolin* $C_9H_{11}N$, Kp. 227°, ist mittelst Bromcamphersulfosäure in die optisch activen Componenten gespalten worden (C. 1904 II, 1657). Durch Erhitzen mit HJ und Phosphor giebt es o-*Propylanilin* (C. 1898 II, 714). Mit Malonsäureester liefert Dihydromethylketol ein tricyclisches Condensationsproduct (B. **26**, 1298):

$$C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2\\[2]NH\end{cases}\!\!>CHCH_3 + \begin{matrix}ROOC\\ROOC\end{matrix}\!\!>CH_2 \longrightarrow C_6H_3\begin{cases}[1]CH_2>CHCH_3\\[2]N\!=\!\!=\!\!=\!\!\!\!|\\[3]CO.CH_2.CO.\end{cases}$$

α,β-Dimethylindolin $C_{10}H_{13}N$, Kp. 229°. **n-Methyldihydro-β-naphtindol** $C_{12}H_{10}N(CH_3)$, F. 41°, s. B. **39**, 3140.

α,α-Dimethylindolin $C_6H_4\!\!<\!\!\begin{matrix}CH_2\\NH\end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$, Kp. 210°, entsteht durch Destillation des o-Isopropylamidobenzylalkohols. Das isomere **β,β-Dimethylindolin**, F. 35°, Kp. 228°, wird durch Reduction des β,β-Dimethylindolinons (S. 752) oder besser aus dem Condensationsproduct des Isobutylidenphenylhydrazons, dem trimolecularen β,β-*Dimethylindolenin*; $[C_6H_4\!\!<\!\!\begin{matrix}C(CH_3)_2\\N\!=\!=\!=\end{matrix}\!\!>\!CH]_3$, durch Reduction gewonnen (M. **18**, 115).

n,β,β-Trialkyl-α-alkylidenindoline wie **Trimethylmethylenindolin** $C_6H_4\begin{cases}C(CH_3)_2\\N(CH_3)\end{cases}\!\!>C{:}CH_2$, $Kp._{21}$ 129°, **n-Phenyl-β,β-dimethyl-α-methylenindolin**, $Kp._{52}$ 208°, u. a. m. wurden synthetisch aus den as-Alkylphenylhydrazonen geeigneter Ketone, sowie durch erschöpfende Alkylirung von Indolen (vgl. S. 744) erhalten; **n,β,β-Trimethyl-α-benzylidenindolin**, F. 93°, aus n,β,β-Trimethylindolinon und Benzylmagnesiumchlorid (B. **38**, 1359). Bei der Oxydation liefern sie Indolinone (s. u.).

Sauerstoffhaltige Abkömmlinge der Dihydroindole: Indolinole und Indolinone werden ebenfalls synthetisch aus Phenylhydrazinderivaten gewonnen (vgl. S. 743): **n,β,β-Trimethylindolinol** $C_6H_4\!\!<\!\!\begin{matrix}C(CH_3)_2\\N(CH_3)\end{matrix}\!\!>\!C\!\!<\!\!\begin{matrix}H\\OH\end{matrix}$, F. 95°, und **n-Phenyl-β,β-dimethylindolinol**, F. 125°, entstehen aus dem as-Phenylmethyl- und dem Diphenylhydrazon des Isobutyraldehyds mit alkohol. HJ-Säure oder Zinnchlorür und Salzsäure. Durch Erwärmen mit Salzsäure werden sie unter Wanderung einer Methylgruppe in Trimethyl- bez. Phenyldimethylindol umgewandelt (M. **21**, 156). **n,β,β-Trimethyl-α-phenylindolinol**, F. 102°, aus n,β,β-Trimethylindolinon mit C_6H_5MgBr (M. **27**, 1223).

α-Indolinone sind auch aufzufassen als *Lactame* der o-*Amidophenylessigsäure*reihe und als solche z. T. bereits früher beschrieben worden. Es interessirt hier besonders ihre Synthese aus *Acidylphenylhydraziden* beim Erhitzen mit Kalk (M. **18**, 95, 527; vgl. C. 1910 I, 876): $C_6H_5NH.NH.COCH_3$ $\longrightarrow C_6H_4\begin{cases}CH_2\\NH\end{cases}\!\!>CO$; ähnlich reagiren Propionyl-, Butyryl-, Isobutyryl- und Phenacetylphenylhydrazid, Propionyl- und Isobutyryl-Methylphenylhydrazid: **β-Methyl-α-indolinon**, *Atroxindol*, F. 123° (vgl. S. 302). **β-Aethyl-** und **β-Phenyl-**

indolinon, F. 102° und 183°, **β-Isopropylindolinon**, F. 106° (C. 1903 II, 887). **β,β-Dimethylindolinon**, F. 151°. **n,β,β-Trimethylindolinon**, F. 47°, Kp. 265°, entsteht auch aus dem entsprechenden Indolinol (s. o.) sowie aus den Trimethylalkylidenindolinen durch Oxydation (S. 751).

Von den sauerstoffhaltigen Hydroindolderivaten seien besonders hervorgehoben die folgenden Substanzen, welche zum Indigoblau oder Indigotin hinüberleiten, mit welchem sie z. T. in genetischer Beziehung stehen:

1. **Oxindol**, *α-Indolinon* $C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{NH}\rangle CO$, Eigenschaften vgl. S. 302, entsteht auch aus Acetphenylhydrazid mit Kalk (s. o.), es ist zuerst durch Reduction von Dioxindol erhalten worden und oxydirt sich im feuchten Zustande an der Luft bald wieder zu diesem; es reducirt daher ammoniakalische Silberlösung. Mit N_2O_3 bildet es Isatoxim (S. 754), letzteres wird durch Reduction in **Amidooxindol** und dieses durch Oxydation in Isatin verwandelt:

$$\underset{\text{Oxindol}}{C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{NH}\rangle CO} \xrightarrow{N_2O_3} \underset{\text{Isatoxim}}{C_6H_4\langle{}^{C:(NOH)}_{NH}\rangle CO} \xrightarrow{H} \underset{\text{Amidooxindol}}{C_6H_4\langle{}^{CH(NH_2)}_{NH}\rangle CO} \xrightarrow{O} \underset{\text{Isatin.}}{C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle CO}$$

Das Oxindol vereinigt sich mit Aldehyden und Ketonen unter Wasseraustritt zu gefärbten Verbindungen, die mit den aus Indoxyl entstehenden Indogeniden stellungsisomer sind und als *Isoindogenide* bezeichnet werden: **Benzaloxindol** $NH\langle{}^{C_6H_4}_{CO}\rangle C:CHC_6H_5$, schwefelgelbe Nadeln, F. 176°. Aus Oxindol und Isatin entsteht das dem Indigoblau und Indirubin isomere **Isoindigotin** $NH\langle{}^{C_6H_4}_{CO}\rangle C:C\langle{}^{C_6H_4}_{CO}\rangle NH$ (C. 1909 I, 1575; II, 832).

Oxindolaldehyd $C_6H_4\langle{}^{C(CHO)}_{NH}\rangle COH$, gelbliche Nadeln, F. 213°, entsteht neben Thiosalicylsäure bei der Spaltung von Thioindigoscharlach (S. 755) mit Alkali (B. **43**, 1974).

2. **Dioxindol** $C_6H_4\langle{}^{CH.OH}_{NH}\rangle CO$, Eigenschaften S. 365, erhält man aus o-Nitromandelsäure sowie aus Isatin durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure (B. **37**, 938), durch Oxydation wird es wieder in Isatin und Isathyd (S. 753) verwandelt. β-Alkyl- und Aryldioxindole: $C_6H_4\langle{}^{C(OH)R}_{NH}\rangle CO$ sind durch Umsetzung von Isatin mit Organomagnesiumverbindungen gewonnen worden (C. 1910 II, 1140). Das dem Dioxindol isomere

3. **n,α-Dioxindol** $C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{N(OH)}\rangle CO$, farblose Rhomben, Acetverb. F. 101°, wird durch Reduction der o-Nitrophenylessigsäure mit Zinkstaub und Schwefelsäure erhalten. Mit salpetriger Säure liefert es **n-Oxyisatoxim**, F. 223°, aus dem durch aufeinanderfolgende Reduction und Oxydation **n-Oxyisatin** entsteht, das sich leicht unter dem Einfluss von Säuren und Alkalien in die isomere Anthroxansäure (S. 375) umlagert (B. **41**, 3921):

$$\underset{\text{n,α-Dioxindol}}{C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{N(OH)}\rangle CO} \rightarrow \underset{\text{n-Oxyisatoxim}}{C_6H_4\langle{}^{C:(NOH)}_{N(OH)}\rangle CO} \rightarrow \underset{\text{n-Oxyisatin}}{C_6H_4\langle{}^{CO}_{N(OH)}\rangle CO} \rightarrow \underset{\text{Anthroxansäure.}}{C_6H_4\langle{}^{C\text{—}COOH}_{N}\rangle O}$$

4. **n,α,β-Trioxindol** $C_6H_4\langle{}^{CH(OH)}_{N(OH)}\rangle CO$, F. 172° u. Zers., das Anhydrid der o-Hydroxylaminomandelsäure, entsteht durch Reduction von o-Nitromandelsäure mit Zinkstaub und Ammoniak. Beim Erhitzen für sich oder durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid geht es unter Abspaltung von

Wasser in Isatin, durch vorsichtige Oxydation mit MnO_4K in n-Oxyisatin (s. o.) über (B. **42**, 470).

5. **Isatin** $C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle CO$ oder $C_6H_4\langle{}^{CO}_{N}\rangle C.OH$, Eigenschaften S. 375; von den Bildungsweisen des Isatins sind hier hervorzuheben: a. die Bildung aus *Indigo* durch Oxydation mit Salpetersäure (J. pr. Ch. [2] **24**, 11; **25**, 434); b. aus *Oxindol* und *Dioxindol* durch Oxydation, sowie aus *Trioxindol* durch Abspaltung von Wasser; c. aus o-*Nitrophenylpropiolsäure* durch Alkali, dabei findet zunächst Umlagerung in *Isatogensäure* statt (vgl. S. 749), welche unter CO_2-Abspaltung Isatin giebt:

$$C_6H_4\langle{}^{C\equiv C.COOH}_{NO_2} \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{CO}_{N=\!=O}\rangle C.CO_2H \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{CO}_{N=}\rangle C(OH);$$

setzt man der alkalischen Lösung von o-Nitrophenylpropiolsäure noch ein Reductionsmittel zu, so entsteht statt Isatin *Indigo* (s. u.).

d. Aus dem synthetisch leicht darstellbaren Isatin-α-anil $C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C:NC_6H_5$ (vgl. S. 754) wird Isatin durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren erhalten (C. 1900 II, 929).

e. Oxanilidchlorid $C_6H_5N:CCl.CCl:NC_6H_5$ geht beim Erwärmen mit conc. SO_4H_2 in Isatin über (C. 1908 I, 1001).

Technische Bedeutung besitzen nur die Verfahren aus Trioxindol und Isatin-α-anil.

Verhalten: 1. Durch Oxydation des Isatins mit Chromsäure in Eisessig entsteht *Isatosäureanhydrid* $C_6H_4\langle{}^{NH-CO}_{CO-O}$ (S. 297), mit Salpetersäure *Nitrosalicylsäure*, 2. durch Reduction zunächst *Isathyd* $C_{16}H_{12}O_4$ (Constit. vgl. B. **37**, 940) (mit Schwefelammon), dann Dioxindol und Oxindol. 3. NH_3 und primäre Amine bilden sog. *Imesatine* der allgemeinen Formel $C_6H_4\langle{}^{C(NR)}_{NH}\rangle CO$, welche durch Alkali wieder in Isatin und Amine gespalten werden (vgl. oben: Isatinanil), o-Phenylendiamin liefert sog. *Indophenazin* (B. **29**, 194, 1030; **35**, 4331; **41**, 1444); Piperidin giebt ein *Dipiperidylisatin* $C_8H_5NO(NC_5H_{10})_2$, welches in einen indigoähnlichen Farbstoff *Isatinblau* übergeführt werden kann (B. **24**, 1366; **40**, 2495). 4. Mit Benzolkohlenwasserstoffen, Phenolen u. s. w. condensirt sich Isatin unter Wasseraustritt. Mit Thiophen liefert es den blauen Farbstoff *Indophenin* ($C_8H_5NO_2 + C_4H_4S - H_2O$); ähnliche Producte werden auch mit Furfuran und Pyrrol gebildet (S. 709 und B. **40**, 2492). 5. Die dunkelviolett gefärbten Alkalisalze des Isatins $C_6H_4(C_2O_2)N.Me$ leiten sich von der Lactamform des Isatins ab, da aus ihnen durch Umsetzung mit Benzoylchlorid **n-Benzoyl-ψ-isatin** $C_6H_4(C_2O_2)N.COC_6H_5$, F. 206°, mit Jodmethyl und Jodaethyl **n-Methyl-ψ-isatin** $C_6H_4(C_2O_2)NCH_3$, F. 134°, und **n-Aethyl-ψ-isatin**, F. 95°, erhalten werden, die auch aus n-Methyl- und n-Aethylindol durch NaOBr (S. 745) entstehen (B. **40**, 1291). **n-Acetyl-ψ-isatin** $C_6H_4(C_2O_2)N.CO.CH_3$ (S. 375) aus Isatin und Essigsäureanhydrid. 6. Von der Hydroxyl- oder Lactimform des Isatins scheint sich dagegen das aus den Alkalisalzen mit Silbernitrat gewonnene **Isatinsilber** $C_8H_4(OAg)NO$ abzuleiten; letzteres giebt mit Jodalkylen O-Alkylisatine: **Methylisatin** $C_8H_4(OCH_3)NO$, F. 102°, **Aethylisatin** $C_8H_4(OC_2H_5)NO$, F. 88°, welche sich wieder zu Isatin oder isatinsauren Salzen verseifen lassen. 7. Ebenso stammen vom Isatin 2 *iso-*

mere Isonitrosoverbindungen ab: Isatoxim und Pseudoisatoxim. **Isatoxim** $C_6H_4\langle{C(NOH) \atop N}\rangle COH$, F. 202° u. Zers., entsteht aus Isatin mit Hydroxylamin oder aus Oxindol mit N_2O_3 (S. 752) und bildet bei der Reduction Amidooxindol, das zu Isatin oxydirt werden kann; aus Aethyljodid und Isatoximsilber entsteht ein Mono- und ein Diaethylaether, welche nach dem Verseifen ebenfalls in Isatin übergeführt werden können, daher die Aethylgruppen an O gebunden enthalten. **Pseudoisatoxim** $C_6H_4\langle{CO \atop NH}\rangle C{=}NOH$, F. 200° u. Zers. (Synthese s. B. **41**, 3512), entsteht aus O-Aethylindoxylsäure mit N_2O_3 (S. 750), giebt mit Aethyljodid ebenfalls eine Mono- und eine Diaethylverbindung $C_6H_4\langle{CO \atop NH}\rangle C{:}NOC_2H_5$ und $C_6H_4\langle{CO \atop N(C_2H_5)}\rangle C{:}NOC_2H_5$, von denen nur die erstere in Isatin umgewandelt werden kann, während aus der Diaethylverbindung n-Aethyl-ψ-isatin entsteht. Durch Reduction von n-Aethyl-ψ-isatin-aethyloxim entsteht n-*Diaethylindigo* (S. 760 und B. **16**, 2201). n-Acetyl-ψ-isatin giebt mit Hydroxylamin ein **Dioxim** (C. 1909 II, 987). **Isatinsemicarbazon** $C_8H_5NO({:}NNHCONH_2)$, s. B. **29**, 1030. **Isatin-β-phenylhydrazon** $C_8H_5NO({:}N.NHC_6H_5)$, F. 211°, aus Isatin und Phenylhydrazin; das isomere **Pseudoisatinphenylhydrazon**, *Isatin-α-phenylhydrazon*, F. 236°, wird durch Umsetzung von O-Methylisatin mit Phenylhydrazin oder durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Indoxyl erhalten (B. **40**, 1298).

8. In gleicher Weise leiten sich vom Isatin zwei stellungsisomere Isatinanile ab: das **Isatin-β-anil** $C_6H_4\langle{C(NC_6H_5) \atop NH}\rangle CO$, goldgelbe Prismen, F. 221°, und das **Isatin-α-anil**, das in zwei Modificationen, gelbbraunen Blättchen und violetten Prismen, F. 216°, auftritt, die wahrscheinlich der Lactam- und Lactimform des Isatins im Sinne der Formeln $C_6H_4\langle{CO \atop NH}\rangle C{:}NC_6H_5$ und $C_6H_4\langle{CO \atop N}\rangle C.NHC_6H_5$, entsprechen; beim Erhitzen geht erstere in die letztere über. Man gewinnt das Isatin-α-anil aus Isatinchlorid oder O-Methylisatin mit Anilin, oder aus Indoxyl oder Indoxylsäure mit Nitrosobenzol (B. **42**, 4269). Zur technischen Darstellung geht man vom Diphenylthioharnstoff aus; dieser giebt beim Entschwefeln mit bas. Bleicarbonat: *Carbodiphenylimid* (S. 108), welches durch der Reactionsmasse beigegebenes Alkalicyanid unter Addition von HCN in *Carbodiphenylimidhydrocyanid* übergeht. Letzteres liefert mit gelbem Schwefelammon ein *Thiamid*; dieses condensirt sich beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure zu Isatin-α-anil (C. 1900 II, 928, 929, 1250; 1901 I, 71; D. R. P. 113979):

$$\begin{matrix}C_6H_5NH \\ C_6H_5NH\end{matrix}\rangle CS \xrightarrow[+HCN]{-H_2S} \begin{matrix}C_6H_5NH \\ C_6H_5N\end{matrix}\rangle C.CN \rightarrow \begin{matrix}C_6H_5NH \\ C_6H_5N\end{matrix}\rangle C.CSNH_2 \rightarrow C_6H_4\begin{cases}CO \\ NH\end{cases}\rangle C{:}NC_6H_5.$$

Endlich wird das Isatin-α-anil auch durch Condensation des Einwirkungsproductes von Anilin und Hydroxylamin auf Chloral, des Isonitrosoaethenyldiphenylamidins $\begin{matrix}C_6H_5NH \\ C_6H_5N\end{matrix}\rangle C.CH{:}NOH$ mit conc. Schwefelsäure erhalten (C. 1900 II, 929).

Mit H_2S in saurer Lösung liefert das Isatin-α-anil: **α-Thioisatin** $C_6H_4(C_2OSNH)$, das sehr leicht unter Schwefelabspaltung: Indigo, mit alkalischer Bleilösung aber Isatin giebt (C. 1902 I, 1429). Durch Schwefelammonium

wird das Isatinanil in der Kälte zu Indoxyl, in der Wärme zu Indigo reducirt (B. **43**, 1379). Durch Reduction mit Natriumhydrosulfit gehen die Isatinanile unter Aufnahme von 2 H-Atomen in die farblosen **Isatinleukanile** $C_8H_7NO.NHC_6H_5$ über, die bereits durch den Luftsauerstoff wieder zu den Isatinanilen oxydirt werden (B. **43**, 1376). **Isatindianil** $C_6H_4(C:NC_6H_5)_2NH$, F. 210°.

9. Beim Erwärmen von Isatin mit PCl_5 in Benzollösung entsteht **Isatinchlorid** $C_6H_4\langle{}^{CO}_{N=}\rangle CCl$, F. 180° u. Zers., welches sich in Aether mit blauer Farbe löst; durch Reduction mit HJ in Eisessiglösung oder Zinkstaub wird es in *Indigoblau* übergeführt:

$$2C_6H_4\langle{}^{CO}_{N=}\rangle CCl \xrightarrow{4H} C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C{=}C\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C_6H_4 + 2HCl.$$

In gleicher Weise entstehen aus im Benzolkern substituirten Isatinen Substitutionsproducte des Indigoblau: *Dibrom-, Dinitro-, Dimethylindigoblau.*

10. Mit Substanzen, die eine reactionsfähige Methylengruppe enthalten, condensirt sich das Isatin unter Wasseraustritt zu Farbstoffen, die in ihrer Structur und ihrem Verhalten dem Indigo ähnlich sind und die man daher als **indigoïde Farbstoffe** bezeichnet. So entsteht aus Isatin und Indoxyl das *Indirubin* $C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C{:}C\langle{}^{C_6H_4}_{CO}\rangle NH$ (S. 750 und 761), aus Isatin und β-Oxythionaphten (S. 738) der technisch wertvolle *Thioindigoscharlach R* $C_6H_4\langle{}^{CO}_{S}\rangle C{:}C\langle{}^{C_6H_4}_{CO}\rangle NH$ (M. **29**, 376). Während beim Isatin selbst stets das in β-Stellung befindliche Carbonyl in Reaction tritt, werden aus α-Isatinderivaten wie Isatinchlorid, Isatin-α-anil und O-Methylisatin unter Abspaltung von HCl, $C_6H_5NH_2$ und CH_3OH, die stellungsisomeren Farbstoffe erhalten, so mit Indoxyl das *Indigoblau* (S. 757), mit β-Oxythionaphten der *α-Thionaphten-α-indolindigo, Cibaviolett A* $C_6H_4\langle{}^{CO}_{S}\rangle C{:}C\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C_6H_4$ (M. **29**, 377; **31**, 55). Mit Isatinchlorid bez. Isatinanilid reagiren auch solche Phenole, die die Neigung haben, in die Ketoform überzugehen, wie α- und β-Naphtol, Anthranol, α- und β-Anthrol, Resorcin etc. unter Bildung von meist blau bis blauviolett gefärbten, indigoïden Küpenfarbstoffen (P. Friedländer, M. **29**, 375, 387; **30**, 271, 871) z. B.:

$$C_6H_4\begin{cases}CO{-}C{=}C\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C_6H_4\\ CH{=}CH\end{cases} \qquad \begin{matrix}CH{-}CO{-}C{=}C\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C_6H_4\\ C(OH).CH{=}CH\end{matrix}$$

2-Naphtalin-α-indolindigo — 4-Oxybenzol-α-indolindigo.

Durch Alkalien werden diese Farbstoffe mehr oder weniger leicht in Anthranilsäure und die entsprechenden Aldehyde gespalten:

$$C_6H_4\begin{cases}CO{-}C{=}C\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C_6H_4\\ CH{=}CH\end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}C(OH){:}C.CHO\\ CH{=}CH\end{cases} + \begin{matrix}HOCO\\ H_2N\end{matrix}\rangle C_6H_4.$$

Vgl. die analog verlaufende Spaltung des Indigoblau S. 760.

α- und β-**Naphtisatin** $C_{10}H_6(C_2O_2)NH$, F. 255° und 248°, s. B. **21**, 117; **36**, 1736; C. 1904 II, 71.

Indigoblau (*Indigotin*) $C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C{=}C\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C_6H_4$ bildet den Hauptbestandteil des käuflichen Indigo, welcher aus verschiedenen Indigoferaarten (*Indigofera tinctoria, Anil* u. a.; China, Indien) und in geringerer Menge aus Waid (*Isatis tinctoria*; Europa), dem Färberknöterich (*Polygonum tinctorium*), sowie aus dem sudanischen Gara (*Lonchocarpus cyanescens*) gewonnen werden kann. Der in diesen Pflanzen enthaltene, Indigo-bildende Stoff, das *Indican*, ist wahrscheinlich eine Glucoseverbindung des Indoxyls (S. 748): $C_8H_6ON(C_6H_{11}O_5)$. Dieses Glycosid wird beim Stehenlassen der mit Wasser übergossenen Pflanzenteile an der Luft durch Einwirkung eines Fermentes oder beim Kochen mit verdünnten Säuren in Glucose und Indoxyl gespalten, welches letztere durch den Luftsauerstoff zu Indigo oxydirt wird (C. 1898 II, 203; 1900 I, 1294; II, 874; 1909 II, 218; vgl. B. **35**, 4338). Neuerdings werden in Deutschland grosse Mengen Indigo auf synthetischem Wege hergestellt.

Der käufliche natürliche Indigo enthält neben Indigoblau (20—90 pct.) noch verschiedene andere wenig untersuchte Substanzen, wie *Indigoleim, Indigobraun, Indoxylbraun, Indigorot* (C. 1907 I, 1272), die durch aufeinanderfolgende Behandlung mit verdünnter Essigsäure, Kalilauge und heissem Alkohol entfernt werden können. Vorteilhafter reinigt man den natürlichen Indigo, indem man ihn zu Indigoweiss (S. 761) reducirt, aus dessen Lösungen sich der Indigo beim Schütteln mit Luft rein abscheidet (J. pr. Ch. [1] **28**, 193; A. **195**, 305). Ein viel reineres Ausgangsmaterial bietet heutzutage der synthetische Indigo dar.

Geschichte (vgl. B. **33**, Sonderheft S. LI): Der Indigo war schon im Altertum bei den Völkern des Orients ein geschätzter Farbstoff (Dioscorides, Plinius: ἰνδικον, indicum). In Europa wurde er erst nach Erschliessung des Seeweges nach Ostindien zu Beginn des 16. Jahrhunderts in der Färberei allgemeiner gebräuchlich. Der seither jährlich in grossen Quantitäten producirte und hauptsächlich aus Bengalen, Java und Centralamerika eingeführte Pflanzenindigo ist in den letzten Jahren fast völlig durch den fabrikmässig auf synthetischen Wegen aus Teerproducten hergestellten Indigo verdrängt worden.

Zur Zeit der Alchymisten hat man in Europa vielfach den Indigo für ein Mineral oder Metall gehalten (vgl. Schultz: Steinkohlenteer, 2. Aufl. II, 883), vermutlich seines kupferfarbenen Glanzes wegen. Nähere Untersuchungen der chemischen Natur des Indigo haben erst im 19. Jahrhundert stattgefunden. Die Oxydation des Indigo zu Isatin mit Salpetersäure wurde 1841 gleichzeitig von Erdmann und Laurent, die Bildung von Anilin durch Destillation mit Kali 1848 von Fritzsche beobachtet. 1865 führten Baeyer und Knop den Indigo durch Reduction in Dioxindol, Oxindol und Indol über, welches letztere Baeyer und Emmerling 1869 synthetisch aus o-Nitrozimmtsäure erhielten. 1870 bewirkten Engler und Emmerling die erste Indigosynthese durch Erhitzen von o-Nitroacetophenon mit Zinkstaub und Kalk (B. **28**, 309) und 1874 erhielt Nencki den Indigo aus Indol durch Oxydation mit Ozon. 1870—1878 lehrten Baeyer und seine Schüler die Constitution und Synthese des Oxindols oder o-Amidophenylessigsäurelactams, dessen Ueberführung in Isatin, sowie verschiedene

Methoden zur Ueberführung von Isatin in Indigoblau kennen. Isatin erhielten 1879 Claisen und Shadwell auch aus o-Amidobenzoylameisensäure. 1880—1882 erbrachte Baeyer durch eine Reihe neuer Synthesen (s. u.) des Indigos sichere Constitutionsbeweise, sowie glatte Darstellungsmethoden. Von den seit dieser Zeit in grosser Zahl ausgeführten Indigosynthesen hat sich besonders die von Heumann im Jahre 1890 aus Phenylglycin oder Phenylglycin-o-carbonsäure durch Alkalischmelze und darauffolgende Oxydation erzielte Synthese des Indigotins durch fortgesetzte Bemühungen in eine technisch in grossem Massstabe verwertbare Form bringen lassen (vgl. C. 1901 I, 1325).

Synthesen des Indigoblau.

Die meisten Methoden zur directen Synthese des Indigoblau gehen vom *Isatin* oder *Indoxyl*, oder ihren Derivaten aus; auch der Pflanzenindigo verdankt wahrscheinlich seine Bildung erst einer Oxydation von Indoxyl (vgl. S. 756).

1. Das Indoxyl wird durch Oxydation in Indigo übergeführt (S. 748):

$$2C_6H_4\langle{}^{C(OH)}_{NH}\rangle CH + 2O = C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C{=}C\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C_6H_4 + 2H_2O.$$

Zur Darstellung des Indoxyls bez. von Derivaten desselben dienen in der Technik zwei Verfahren:

a) Das erste dieser Verfahren geht aus von der von Heumann 1890 entdeckten Bildung von Indoxyl aus *Anilidoessigsäure* oder *Phenylglycocoll* $C_6H_5NH.CH_2COOH$ durch Kalischmelze; durch einen Zusatz von Natriumamid und die dadurch bedingte Herabsetzung der Schmelztemperatur hat sich diese Methode zur Gewinnung des Indoxyls in eine im grossem Maasstabe verwertbare Form bringen lassen (C. 1903 I, 110).

Wie das Phenylglycocoll verhalten sich Tolyl-, Xylyl-, Naphtyl-, Phenylmethylglycocoll, welche Derivate des Indigoblau bilden; mit rauchender Schwefelsäure liefern diese Körper die entsprechenden Indigosulfosäuren (B. **23**, 3043, 3431; **24**, R. 380; **25**, R. 488; **26**, 2547, R. 633). Auch durch Schmelzen von *Oxaethylanilin* $C_6H_5NH.CH_2CH_2OH$ (C. 1906 II, 386), *Aethylendianilin* $C_6H_5NHCH_2.CH_2NHC_6H_5$ (C. 1910 I, 1200), *Phenylhydantoïn* (S. 102 und C. 1902 II, 173), *Bromacetanilid* C_6H_5 $NHCO.CH_2Br$ bez. *Diphenyldiketopiperazin* mit Kali entsteht Indoxyl (B. **23**, 3289; C. 1900 II, 581; 1902 I, 476; 1904 I, 771). Zu dieser Gruppe von Synthesen gehört auch die Bildung des Indigo aus *Aethylenanthranilsäure* $C_6H_4\langle{}^{NHCH_2CH_2NH}_{COOH\quad HOOC}\rangle C_6H_4$ durch Kalischmelze (B. **28**, 1685).

b) Zur zweiten technischen Darstellung des Indoxyls bez. von Derivaten desselben dient die Anthranilsäure (S. 293). Zur Bereitung der letzteren geht man von dem im Steinkohlenteer in reichlichster Menge vorhandenen Naphtalin aus, welches durch Oxydation mit Schwefelsäure und Quecksilber Phtalsäureanhydrid giebt. Dieses wird mit NH_3 in Phtalimid und letzteres mit Brom und Alkali in Anthranilsäure umgewandelt:

$$C_6H_4\langle{}^{CH:CH}_{CH:CH} \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle NH \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{COOH}_{NH_2}.$$

Aus der Anthranilsäure erhält man 1. durch Erhitzen mit Chloressigsäure, 2. durch Condensation mit Formaldehyd und Blausäure und darauffolgendes Verseifen, oder 3. durch Verschmelzen mit Polyhydroxylverbindungen wie Glycerin, Mannit, Glucose, Cellulose etc. und Aetzkali (B. 43, 2774): *Anthranilinoessigsäure* oder *Phenylglycin-o-carbonsäure* $C_6H_4\langle{COOH \atop NHCH_2COOH}$; diese geht durch weitere Kalischmelze unter Luftabschluss oder durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Indoxylderivate (S. 749) über, welche sich in der oben skizzirten Weise in Indigo überführen lassen.

Vgl. ferner die Synthesen des Indoxylcarbonsäureesters (aus *Anthranilinoessigester* und aus *Anilinomalonsäureester*) und dessen Ueberführung in Indoxylsäure und Indoxyl (S. 749).

2a. Das Isatin kann man entweder in Isatinchlorid und dieses mit Zinkstaub in Indigo umwandeln (vgl. S. 755), oder es wird das Isatin-α-anil mittelst Schwefelammon zu Indigo reducirt (C. 1901 I, 867):

$$2C_6H_4\langle{CO \atop NH}\rangle C{:}NC_6H_5 + 4H = C_6H_4\langle{CO \atop NH}\rangle C{=}C\langle{CO \atop NH}\rangle C_6H_4 + 2C_6H_5NH_2.$$

2b. Isatinchlorid und Isatin-α-anil condensiren sich mit Indoxyl beim Erwärmen in Benzol bez. Eisessig unter Abspaltung von HCl bez. $C_6H_5NH_2$ zu Indigo (vgl. S. 755):

$$C_6H_4\langle{CO \atop NH}\rangle C{:}NC_6H_5 + CH\langle{C(OH) \atop NH}\rangle C_6H_4 = C_6H_4\langle{CO \atop NH}\rangle C{:}C\langle{CO \atop NH}\rangle C_6H_4 + C_6H_5NH_2.$$

Diese Methode gestattet die Darstellung unsymmetrisch substituirter Indigotine. Ueber die Gewinnung von Isatin und Isatin-α-anil s. S. 753 und 754.

Die folgenden von A. v. Baeyer und seinen Schülern ausgeführten älteren Synthesen 3., 4. und 5. des Indigo haben zum Teil nur noch theoretisches Interesse:

3. o-Nitrobenzaldehyd (S. 255) condensirt sich mit Aceton zu *o-Nitrophenylmilchsäureketon,* dieses Keton wird durch Alkalien glatt in Essigsäure, Wasser und Indigoblau zerlegt:

$$2C_6H_4\left\{{CH(OH)CH_2COCH_3 \atop NO_2}\right. = C_6H_4\left\{{CO \atop NH}\right\rangle C{:}C\left\langle{CO \atop NH}\right\}C_6H_4 + 2CH_3COOH + 2H_2O$$

4. o-Nitrophenylpropiolsäure (S. 415) wird durch alkalische Reductionsmittel nach intermediärer Umlagerung in Isatogensäure (vgl. S. 753) unter CO_2-Abspaltung zu Indigo reducirt:

$$2C_6H_4\left\{{C{:}CCOOH \atop NO_2}\right. \longrightarrow 2C_6H_4\left\{{CO{-}CCOOH \atop N{=}O}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\{{CO \atop NH}\right\rangle C{:}C\left\langle{CO \atop NH}\right\}C_6H_4.$$

5. Andrerseits kann man o-Nitrophenylpropiolsäure durch CO_2-Abspaltung in o-Nitrophenylacetylen verwandeln, dessen Cu-Verbindung durch Ferricyankali zu o_2-*Dinitrodiphenyldiacetylen* (S. 605) condensirt wird; letzteres wird durch Alkali in Diisatogen, durch Reductionsmittel in Indigo umgewandelt:

$$C_6H_4\left\{{C{:}C\,.\,C{:}C \atop NO_2\quad NO_2}\right\}C_6H_4 \rightarrow C_6H_4\left\{{CO.C.C.CO \atop N{-}O\;O{-}N}\right\}C_6H_4 \rightarrow C_6H_4\left\{{CO \atop NH}\right\rangle C{:}C\left\langle{CO \atop NH}\right\}C_6H_4.$$

6. Bei vorsichtigem Erhitzen von o-*Nitroacetophenon* $C_6H_4(NO_2)COCH_3$ mit Zinkstaub bildet sich in geringer Menge ein Sublimat von Indigo. *Benzyliden-o-nitroacetophenon* $C_6H_4\langle{}^{COCH:CHC_6H_5}_{NO_2}$ (2 Mol.), zerfällt unter dem Einfluss des Sonnenlichtes in Indigo und Benzoësäure (B. **28**, 2497).

7. o-*Nitrobenzoylessigsäure* $C_6H_4\langle{}^{CO.CH_2COOH}_{NO_2}$ bez. deren Ester gehen beim Erwärmen mit Aetzalkalien unter Zusatz von Reductionsmitteln in Indigo über (C. 1908 II, 920).

8. n-*Oxyindolcarbonsäure*, aus o-Nitrobenzylmalonester oder aus o-Nitrophenylbrenztraubensäure gewonnen (S. 750), geht durch Behandlung mit conc. Schwefelsäure und darauffolgender Oxydation mit Luft in Indigo über:

$$2C_6H_4\begin{cases}CH_2COCOOH\\NO_2\end{cases} \rightarrow 2C_6H_4\begin{cases}CH{=}\\N(OH)\end{cases}\!\!>CCOOH \rightarrow C_6H_4\begin{cases}CO\\NH\end{cases}\!\!>C{:}C<\begin{cases}CO\\NH\end{cases}C_6H_4.$$

Constitution des Indigoblau: Die oben angenommene Formel des Indigoblau stützt sich auf folgende Tatsachen:

1. Die Dampfdichte entspricht der Molecularformel $C_{16}H_{10}N_2O_2$ (vgl. B. **39**, 2611).

2. Die glatte Bildung des Indigoblau aus Indoxyl und Isatin, sowie die leichte Umwandlung in diese und andere Indolkörper, spricht dafür, dass die obige Formel durch Vereinigung zweier Gruppen $C_6H_4\langle{}^{\ddot{C}}_{\dot{N}}\rangle C{:}$ zustande kommt.

3. Dass diese beiden Reste durch C-Bindung aneinander gekettet sein müssen, erhellt aus der Synthese aus Di-(o-nitrophenyl)-diacetylen (s. o.), welche das Diphenyldiacetylen $C_6H_5C{\vdots}C{-}C{\vdots}C.C_6H_5$ als den Grundkohlenwasserstoff des Indigo erscheinen lässt.

4. Für das Vorhandensein von NH-Gruppen spricht die Bildung von n-Diaethylindigo aus n-Aethyl-ψ-isatin (S. 753).

Eigenschaften: Indigoblau stellt ein dunkelblaues Pulver dar, das durch Reiben einen kupferroten, metallglänzenden Strich erhält, sublimirt bildet es kupferrote, metallglänzende Prismen. Es ist in Wasser, Alkohol, Aether, sowie in Alkalien und verd. Säuren unlöslich, geruch- und geschmacklos. In heissem Anilin löst es sich mit blauer, in geschmolzenem Paraffin mit purpurroter Farbe — ein Verhalten, das an die verschiedenen Färbungen der Jodlösungen erinnert — und kann aus diesen Lösungsmitteln in Krystallen des rhombischen Systems, welche starken Dichroïsmus zeigen (C. 1900 I, 771), erhalten werden; aus heissem Terpentinöl krystallisirt es in schönen blauen Tafeln, aus geschmolzenem Phtalsäureanhydrid in glänzenden Nadeln. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck verwandelt es sich unter teilweiser Verkohlung, bei 30—40 mm Druck ohne Zersetzung in einen dunkelroten Dampf.

Ueber das Absorptionsspectrum des Indigo und seiner Derivate s. B. **18**, 1426.

Das Färben der Gespinstfaser mit Indigo geschieht nach folgenden Verfahren: 1. Man verwandelt das Indigoblau durch Reduction in Indigoweiss (S. 761) (*Indigoküpe*), tränkt mit der Küpenlösung das Gewebe (Wolle oder Baumwolle) und setzt es der Luft aus, wobei das wiedergebildete

Indigoblau sich auf der Faser niederschlägt oder 2. man taucht Wolle in die wässerige Lösung der Indigodisulfosäure (s. u.), die sich direct fixirt (*Sächsischblaufärberei*).

Der Indigo vereinigt sich sowohl mit Säuren wie mit Alkalien. So lässt sich durch Auflösen von Indigo in Eisessig-Schwefelsäure und Zugabe von Aether das krystallinische Sulfat $C_{16}H_{10}N_2O_2,SO_4H_2$ gewinnen (A. **325**, 196). Beim Behandeln von Indigo mit conc. wässeriger Natronlauge oder Natriumalkoholatlösung bei gewöhnlicher Temperatur erhält man ein Anlagerungsproduct $C_{16}H_{10}N_2O_2,NaOH$ in Form eines dunkelgrünen Pulvers, das durch Wasser dissociirt wird, und durch energische Einwirkung von Alkali in α-Indoxylaldehyd und Anthranilsäure zerfällt (Entdeckung der Anthranilsäure) (vgl. S. 293 und B. **43**, 1971):

$$C_6H_4\langle{}^{C(ONa)}_{NH}\rangle C\!-\!\overset{HO}{C}\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C_6H_4\ (?) \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{C(OH)}_{NH}\rangle C.CHO + {}^{HOCO}_{H_2N}\rangle C_6H_4.$$

Abkömmlinge und Substitutionsproducte des Indigoblau (vgl. Ch. Ztg. **35**, 1158):

Die Bezeichnung der Substituenten geschieht meist nach folgendem

Schema: [Formelschema des Indigo mit Stellungsbezifferung: Benzolring 4, 5, 6, 7; 3 —CO, 2, 1 —NH; C=C; 2′, 3′ CO—, 1′ NH—; Benzolring 4′, 5′, 6′, 7′].

Beim Behandeln mit alkalischer Hydroxylaminlösung giebt der Indigo ein Monoxim $C_{16}H_{10}N_2O(NOH)$, braunviolette Nädelchen, F. 205° u. Zers. (B. **31**, 1252).

Symmetrische Substitutionsproducte des Indigo sind aus substituirten Phenylglycinen (B. **41**, 3796), Phenylglycin-o-carbonsäuren, Isatinen, o-Nitroacetophenonen, o-Nitrophenylmilchsäureketonen u. s. w. gewonnen worden (vgl. die Bildungsweisen S. 757 und 758), unsymmetrische durch Condensation von substituirten Isatinchloriden und α-Isatinanilen mit Indoxyl (S. 758). Besonderes technisches Interesse besitzen die halogenirten Indigotine, von denen vor allem die in 5- und 7-Stellung substituirten durch eine lebhaftere grünstichige Nuance und hervorragende Echtheitseigenschaften ausgezeichnet sind. Substitution in 6-Stellung liefert violettrote Farbstoffe: 5,7,5′7′-**Tetrachlorindigo**, *Brillantindigo*, 5,7,5′7′-**Tetrabromindigo**, *Cibablau*. Sie können durch directe Halogenirung von Indigo bei Abwesenheit von Wasser, am besten in Nitrobenzollösung in der Wärme (C. 1908 I, 1014), oder in conc. SO_4H_2 oder Chlorsulfonsäure in der Kälte, sowie auch durch Einwirkung von Halogen auf die Natriumbisulfitverbindung des Dehydroindigo (S. 761) gewonnen werden (B. **42**, 4408; **43**, 937). Ein besonderes Interesse beansprucht der 6,6′-**Dibromindigo**, kupferglänzende, dunkelviolette Krystalle, der sich als identisch mit dem aus dem Secret der Purpurschnecke von *Murex brandaris* gewonnenen antiken Purpur erwiesen hat. Er färbt die Faser in rotstichig dunkelvioletten Tönen (Friedländer, B. **42**, 765). 7,7′**Dimethylindigo** s. B. **42**, 3641. n-**Diaethylindigo** $(C_6H_4{:}C_2ON.C_2H_5)_2$ aus Aethyl-ψ-isatinaethyloxim (S. 754).

α- und β-**Naphtindigo** entstehen aus den Naphtylglycinen durch Verschmelzen mit Alkali und darauffolgender Oxydation nach Bildungsweise 1a (S. 757) des Indigoblau (B. **26**, 2547), sowie aus den mittelst Naphtylamidomalonsäureestern gewonnenen *Naphtindoxylsäureestern* (B. **32**, 1236).

In conc. SO_4H_2 löst sich Indigo mit grüner Farbe; erst bei längerem Erwärmen der Lösung entsteht **Indigomonosulfosäure**, *Phönicinschwefelsäure*

$C_{16}H_9N_2O_2.SO_3H$, welche aus der Lösung durch Wasser als blaues Pulver gefällt wird und purpurrote wasserlösliche Salze bildet. **Indigodisulfosäure** und **Indigotrisulfosäure** (C. 1899 II, 1052) entstehen durch stark rauchende Schwefelsäure; die Disulfosäure bildet Alkalisalze, die in Salzlösungen schwer löslich sind und in Teigform als *Indigocarmin* in den Handel kommen; dass die Sulfogruppen in dieser Säure sich in p-Stellung zu den beiden Imidgruppen befinden, geht aus der Synthese der Disulfosäure mittelst Anthranilidoessig-p-sulfosäure hervor (B. **34**, 1860).

Indigodicarbonsäure $C_{16}H_8N_2O_2(COOH)_2$ entsteht aus o-Nitrophtalaldehydsäure $C_6H_3(COOH)\langle{}^{CHO}_{NO_2}$ wie Indigo aus o-Nitrobenzaldehyd.

Durch Oxydation von Indigo mit PbO_2, Ag_2O oder MnO_4K in indifferenten Lösungsmitteln zweckmässig unter Zusatz von etwas Eisessig entsteht der

Dehydroindigo $C_6H_4\langle{}^{CO}_{N}\rangle C{-}C\langle{}^{CO}_{N}\rangle C_6H_4$, F. 210—215° u. Zers., dunkelgelbe Tafeln. Er ist in organischen Lösungsmitteln weit leichter löslich wie der Indigo, besitzt stark oxydirenden, chinonartigen Character und geht durch Reduction leicht wieder in Indigo über. Er vereinigt sich mit zwei Mol. Säure zu hellgelb gefärbten Salzen. Mit Natriumbisulfit liefert er ein prächtig krystallisirendes wasserlösliches Additionsproduct $C_{10}H_8N_2O_2$, $2NaHSO_3 + 2H_2O$, von leuchtend kanariengelber Farbe, aus dem durch Halogenirung in wässeriger Lösung und darauffolgender Zersetzung der erhaltenen Bisulfitverbindungen durch Kochen mit verd. Säuren, halogenirte Indigotine gewonnen werden (B. **42**, 3642, 3653).

Indigoweiss $C_{16}H_{12}N_2O_2$ entsteht durch Reduction von Indigoblau mittelst Zinkstaub und Alkali, Hydrosulfit oder Electrolyse (vgl. S. 759; C. 1899 II, 235). Aus alkalischer Lösung wird es bei Luftabschluss durch Salzsäure als weisser krystallinischer Niederschlag gefällt, der sich in Alkohol, Aether und Alkalien mit gelblicher Farbe löst. An der Luft oxydirt es sich wieder zu Indigoblau. Da es aus Indigo durch Aufnahme zweier H-Atome entsteht und phenolartigen Character zeigt, schreibt man dem Indigoweiss die Formel eines *Diindoxyls* zu: $C_6H_4\langle{}^{C(OH)}_{NH}\rangle C{-}C\langle{}^{C(OH)}_{NH}\rangle C_6H_4$. Ueber Acylderivate des Indigoweiss vgl. B. **34**, 1858; **36**, 2762.

Stellungsisomer mit dem Indigoblau sind:

1. **Indirubin**, *Indigopurpurin*, *Indigorot* $C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C{:}C\langle{}^{C_6H_4}_{CO}\rangle NH$, rötliche Nadeln, oberhalb 340° unzersetzt sublimirend, das Indogenid des Oxindols, ist im Pflanzenreich neben Indigo enthalten und entsteht durch Condensation von Isatin mit Indoxyl (S. 755) und von Isatinchlorid oder α-Isatinanil mit Oxindol.

2. **Isoindigotin** $NH\langle{}^{C_6H_4}_{CO}\rangle C{:}C\langle{}^{C_6H_4}_{CO}\rangle NH$, granatrote Nadeln, wird durch Condensation von Oxindol mit Isatin gewonnen (S. 752) (C. 1909 I, 1576).

8. Dibenzofurfuran, Diphenylenoxyd

```
  HC⁄⁄CH\C———C⁄CH\\CH
   |       ||   ||     |     , F. 81°,
  HC\\CH⁄C\O⁄C\CH⁄⁄CH
```

Kp. 288°, findet sich in kleinen Mengen im sog. *Stubbfett* (S. 657) und in der Fluorenfraction des Steinkohlenteers, in welcher es durch Ueberführung in o_2-Diphenol mittelst Kalischmelze nachgewiesen wurde (B. **34**,

1662); synthetisch entsteht Diphenylenoxyd 1. durch Destillation von Phenylphosphat (S. 190) mit Kalk, 2. von Phenol mit Bleioxyd, 3. aus Phenylaether beim Leiten durch glühende Röhren, 4. aus o_2-Diphenol $HO[2]C_6H_4.C_6H_4[2]OH$ durch Schmelzen mit Chlorzink (B. **34**, 1663), 5. aus der Diazoverbindung des o-Amidophenylaethers durch Zersetzen mit Schwefelsäure, ähnlich wie Fluorenon aus o-Amidobenzophenon (vgl. S. 668 und B. **29**, 1876), 6. am besten aus der Tetrazoverbindung des o_2-Diamidodiphenyls (S. 531) durch verdünnte Säuren (B. **25**, 2746):

$$C_6H_4\langle NH_2 \; H_2N\rangle C_6H_4 \xrightarrow{N_2O_3} C_6H_4\langle O \rangle C_6H_4.$$

Diphenylenoxyd bildet beim Schmelzen mit Aetzkali o_2-Diphenol (s. o.), beim Erhitzen mit $AlCl_3$: Phenol (B. **34**, 1664); mit Brom giebt es **Dibromdiphenylenoxyd**, F. 185°, mit rauchender Salpetersäure **Dinitrodiphenylenoxyd**, F. 200°. **Diamidodiphenylenoxyd**, F. 188°, liefert *substantive Azofarbstoffe* (vgl. S. 532). **Acetyldiphenylenoxyd**, F. 81°, s. B. **24**, R. 744. **Diphenylenoxydsulfosäure** ist sehr beständig (B. **34**, 1666). **β,β-Phenylennaphtylenoxyd**, *Brasan* $C_6H_4\langle O \rangle C_{10}H_6$, F. 202°, ist ein Umwandlungsproduct des Brasilins (S. 693); Abkömmlinge des ββ-Phenylennaphtylenoxyds sind durch Condensation von 2,3-Dichlor-α-naphtochinon (S. 643) mit Resorcin und Orcin erhalten worden (B. **41**, 2373).

Durch Na und Alkohol wird Diphenylenoxyd zu **Tetrahydrodiphenylenoxyd** $C_6H_4\langle O \rangle C_6H_8$, Kp. 269°, reducirt; ebenso liefert **β-Dinaphtylenoxyd**, $C_{10}H_6[\alpha]\text{—}[\alpha]C_{10}H_6$ (—O—), ein Tetrahydroderivat, dagegen giebt **α-Dinaphtylenoxyd** $C_{10}H_6[\beta]\text{—}[\beta]C_{10}H_6$ (—O—), ein Octohydroderivat (C. 1902 II, 1468).

9. Dibenzothiophen, Diphenylensulfid HC⫽CH\C——C/CH⫽CH, HC\CH⫽C\S/C\CH⫽CH (ringförmig), F. 97°, Kp. 333°, entsteht aus Phenyldisulfid $(C_6H_5)_2S_2$ und aus Phenylsulfid $(C_6H_5)_2S$ beim Destilliren durch glühende Röhren. Es scheint sich in geringer Menge auch im Steinkohlenteer zu finden (B. **34**, 1665). Durch Chromsäure wird es, im Gegensatz zum Thiophen (S. 717), zu **Diphenylensulfon** $(C_6H_4)_2SO_2$, F. 230°, oxydirt; vgl. auch das Benzidinsulfon (S. 531). Dem Dibenzothiophen analog constituirt sind die beiden stellungsisomeren **Dinaphtothiophene** $C_{10}H_6\langle S \rangle C_{10}H_6$, F. 147° und 250°, von denen ersteres aus Dioxydinaphtylensulfid mit conc. SO_4H_2, letzteres durch Einwirkung von Schwefel auf Naphtalin bei Rotglut gebildet wird (B. **27**, 3002; C. 1911 I, 1851); **Diacenaphtothiophen** $C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}[1]C\text{—}C[1]\\ [8]\ddot{C}.S.\ddot{C}[8]\end{matrix}\right\}C_{10}H_6$ entsteht durch Condensation von Acenaphten (S. 652) und Schwefel (B. **36**, 1583).

10. Dibenzopyrrol, Diphenylenimid oder **Carbazol**

$C_{12}H_9N$ = HC⫽CH\C——C/CH⫽CH, HC\CH⫽C\NH/C\CH⫽CH (ringförmig), F. 238°, Kp. 351°, findet sich im Rohanthracen, welchem es durch Schmelzen mit Kali als Carbazolkalium entzogen werden kann. Synthetisch gewinnt man es: aus

Diphenylamin (1) beim Leiten durch glühende Röhren, aus Thiodiphenylamin (2) (S. 94) durch Erhitzen mit Cu-Pulver; aus o-Amidodiphenyl (3) beim Destilliren über Kalk (B. **24**, 306), aus o-Diamidodiphenyl (4) durch Erhitzen mit Säuren (B. **25**, 133); aus o-Amidodiphenylamin mittelst der Diazoverbindung, das zunächst entstehende Phenylazimidobenzol (5) giebt beim Erhitzen auf höhere Temperatur Stickstoff und Carbazol (A. **291**, 16; B. **31**, 1697):

$$\begin{array}{l} (1)\ C_6H_5\diagdown NH \diagup C_6H_5 \\ (2)\ C_6H_4\langle{}^{S}_{NH}\rangle C_6H_4 \end{array} \rightarrow C_6H_4\diagdown NH \diagup C_6H_4 \leftarrow \begin{array}{ll} C_6H_4 \diagdown NH_2 \quad C_6H_5 & (3) \\ C_6H_4 \diagdown NH_2NH_2 \diagup C_6H_4 & (4) \\ C_6H_4\langle{}^{N=}_{N(C_6H_5)}\rangle N & (5) \end{array}$$

Carbazol

6. Carbazolderivate entstehen auch, wie die Indole (vgl. Bildungsweise 3 S. 743), aus Arylhydrazonen von Cyclohexanketonen (A. **359**, 49); auch solche Phenole, welche Neigung haben, in die Ketoform überzugehen, wie β-Naphtol (S. 637), 9-Oxyphenanthren (S. 659), liefern beim Erhitzen mit Arylhydrazinen und HCl Carbazole:

$$\begin{array}{l} CH_2.CH_2.CH_2 \\ \dot{C}H_2.CH_2.\dot{C}{:}NNHC_6H_5 \end{array} \xrightarrow{-NH_3} \begin{array}{l} CH_2.CH_2.C{-}C_6H_4 \\ \dot{C}H_2.CH_2.\ddot{C}{-}\dot{N}H \end{array}$$

Phenylhydr. d. Ketohexamethylens Tetrahydrocarbazol;

ähnlich entstehen aus dem Phenylhydrazon der Ketohexamethylencarbonsäure Tetrahydrocarbazolcarbonsäure, aus β-Naphtol mit Phenylhydrazin und mit α- und β-Naphtylhydrazin Naphtopheno- und Dinaphtocarbazole, aus 9-Oxyphenanthren und Naphtylhydrazinen Phenanthronaphtocarbazol (C. 1903 I, 588).

Verhalten: Das Carbazol giebt die *Fichtenspahnreaction* (S. 722) und die Blaufärbung mit Isatin und Schwefelsäure (S. 716), wie die Pyrrol- und meisten Indolkörper und berechtigt auch durch sein sonstiges Verhalten zu der Auffassung als Dibenzopyrrol oder Benzoïndol; z. B. lässt sich Tetrahydrocarbazol (s. u.) durch Kalischmelze zu α-Indolcarbonsäure abbauen:

$$C_6H_4\diagdown NH \diagup C_6H_4 \longrightarrow C_6H_4\diagdown NH \diagup C_6H_8 \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{CH}_{NH}\rangle C.COOH.$$

Das Carbazol ist, gleich dem Pyrrol, eine sehr schwache Base, die nur mit Pikrinsäure ein beständiges Salz bildet: Pikrat, F. 182°. Salpetrige Säure giebt **Nitrosocarbazol** $(C_6H_4)_2N.NO$, F. 84°, das durch Mineralsäuren in p-Nitrosocarbazol $[C_{12}H_7(NO)]NH$ umgelagert wird, letzteres lässt sich zu Amidocarbazol reduciren (C. 1902 II, 1165). Beim Erhitzen mit Kali bildet sich Carbazolkalium $(C_6H_4)_2NK$, welches mit Jodalkylen: **n-Methylcarbazol** $(C_6H_4)_2N.CH_3$, F. 87°, und **n-Aethylcarbazol** $(C_6H_4)_2NC_2H_5$, F. 68°, liefert. Mit CH_3MgJ setzt sich das Carbazol ähnlich wie Pyrrol und Indol (S. 724, 742) unter Methanentwicklung zum Carbazolmagnesiumjodid $(C_6H_4)_2N.MgJ$ um (C. 1911 I, 1854). Aus Carbazol und Acetanhydrid entsteht n-Acetylcarbazol $(C_6H_4)_2N.COCH_3$, F. 69°; Homologe s. B. **31**, 2847. Chlor liefert verschiedene Chlorcarbazole, Salpetersäure Nitrocarbazole (A. **202**, 27; B. **29**, R. 292, 650, 1112; C. 1902 I, 608), Schwefelsäure Carbazolsulfosäuren (J. pr. Ch. [2] **76**, 336); durch Einwirkung von N_2O_3 auf Carbazol in Eisessig entsteht das Nitrosoderivat des **3-Nitrocarbazol**, F. 208°, das durch Reduction **3-Amidocarbazol** liefert; die Diazoverbindungen des letzteren eignen sich wegen ihrer Lichtempfindlichkeit zur Her-

stellung photographischer Copien (B. **34**, 1668). **Diamidocarbazol** vgl. S. 533. Durch Schmelzen von Carbazol mit Oxalsäure entsteht **Tricarbazolcarbinol** oder **Carbazolblau** (vgl. S. 564). n-Methylcarbazol (s. o.) wird beim Durchleiten seiner Dämpfe durch glühende Röhren in *Phenanthridin* (s. d.) umgewandelt (B. **38**, 1950): $\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} > NCH_3 = \begin{matrix} C_6H_4.CH \\ C_6H_4.N \end{matrix} + 2H$; vgl. den analogen Uebergang von Pyrrol in Pyridin (S. 723) und von Indol in Chinolin (S. 745). 2- und 3-**Methylcarbazol**, F. 259° und 203°, sowie eine Reihe weiterer homologer Carbazole sind aus den entsprechenden, synthetisch nach Methode 6 (S. 763) gewonnenen Tetrahydrocarbazolen durch Destillation über gelinde erhitztes Bleioxyd erhalten worden (A. **359**, 74). **Dimethylcarbazol**, *Ditolylenimid* $(CH_3.C_6H_3)_2NH$, F. 364°, wird pyrogen aus o-Toluidin erhalten (B. **29**, 2594).

Hydrocarbazole: **Dihydrocarbazol** $C_{12}H_{11}N(?)$, F. 229°, durch Reduction von Carbazol mit Natrium und Amylalkohol (B. **40**, 3225). **Tetrahydrocarbazol** $NH<\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_8 \end{matrix}$, F. 119°, wird durch Reduction von Carbazol, sowie auch aus dem Phenylhydrazon des Ketohexamethylens gewonnen (s. Bildungsweise 6 S. 763); es zeigt das Verhalten eines alkylirten Indols, indem der eine aromatische Kern durch H-Aufnahme alicyclisch geworden ist (vgl. Hydronaphtaline S. 653). Beim Behandeln mit Chloroform und Natriumalkoholat geht es in ähnlicher Weise in Acridinderivate über, wie die Indole in Chinolinderivate (Gaz. chim. ital. **24**, 111; vgl. C. 1901 I, 1323). Durch Kalischmelze giebt es wie die alkylirten Indole Indolcarbonsäure (s. o. und B. **26**, 2006). Das Phenylhydrazon des α-Methylketohexamethylens wird durch alkohol. Chlorzink zu einem den Indoleninen (S. 743) analogen Carbazolenin $N\lessdot\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_8(CH_3) \end{matrix}$ condensirt (C. 1900 I, 1027). **Tetrahydrocarbazolcarbonsäure**, F. 230°, bildet sich aus dem Phenylhydrazon der Ketohexahydrobenzoësäure (S. 455) (B. **22**, 2185). **Hexahydrocarbazol** $C_6H_4<_{NH}>C_6H_{10}$, F. 99°, Kp. 267°, ist gleich den hydrirten Pyrrolen und Indolen (S. 729, 750) eine starke Base (A. **163**, 352).

In Bildungsweisen und Verhalten sind dem Carbazol ähnlich:

$\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ C_6H_4 \end{matrix} > NH$	$\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{matrix} > NH$	$\begin{matrix} C_{14}H_8 \\ C_6H_4 \end{matrix} > NH$
Naphtophenocarbazol	Dinaphtocarbazol	Phenanthrophenocarbazol.

Von den 3 möglichen Isomeren [1,2]-, [2,1]- und [2,3]-**Naphtophenocarbazol**, F. 225°, F. 135° und F. 330°, sind die beiden ersteren u. a. aus α- und β-Naphtol mit Phenylhydrazin dargestellt worden, das zweite auch aus 2,3-Oxynaphtoësäure mit Phenylhydrazin und darauffolgender CO_2-Abspaltung (C. 1901 II, 427); das letzte findet sich im Rohanthracen. Ebenso kennt man verschiedene zum Teil aus Naphtolen und Naphtylhydrazinen, zum Teil auf anderen Wegen gewonnene **Dinaphtocarbazole**, F. 159°, F. 231°, F. 216° und F. 170° (vgl. C. 1903 I, 588, 883). **Phenanthrophenocarbazol**, α,β-*Diphenylenindol*, F. 189°; **Phenanthronaphtocarbazole**, F. 220° und F. 225°.

B. Polyheteroatomige fünfgliedrige Ringe.

Fünfgliedrige Ringe mit 2 O- oder 2 S-Atomen sind die Acetale und Mercaptale des Aethylenglycols wie *Aethylenaethylidenaether* (I.) und *Aethylendithioaethyliden* (II.); ferner die Aethylenester der Kohlensäuregruppe, wie *Kohlensäureaethylenester* (III.) und *Trithiokohlensäureaethylenester* (IV.), die

Aethylidenester von α-Oxysäuren, wie *Milchsäureaethylidenester* (V.) und dessen Chlorirungsproduct *Chloralid* (VI.).

I. $\begin{matrix}CH_2-O\\ CH_2-O\end{matrix}\!\!>CH.CH_3$ III. $\begin{matrix}CH_2-O\\ CH_2-O\end{matrix}\!\!>CO$ V. $\begin{matrix}CH_3.CH-O\\ CO-O\end{matrix}\!\!>CH.CH_3$

II. $\begin{matrix}CH_2-S\\ CH_2-S\end{matrix}\!\!>CH.CH_3$ IV. $\begin{matrix}CH_2-S\\ CH_2-S\end{matrix}\!\!>CS$ VI. $\begin{matrix}CCl_3.CH-O\\ CO-O\end{matrix}\!\!>CH.CH_3$.

Fünfgliedrige Ringe mit Phosphor als Heteroatom vgl. S. 210; B. **31**, 1111 u. a. O.

Azole.

Wichtiger als diese schon früher besprochenen Körper ist eine Gruppe von polyheteroatomigen fünfgliedrigen Ringen, die man unter dem Namen: Azole zusammenfassen kann (A. **249**, 1; B. **23**, 2823; **22**, R. 737). Sie enthalten als Heteroatome N- und O-, N- und S-, oder nur N-Atome; man kann sie abgeleitet denken von den monoheteroatomigen Ringen, dem Furfuran, Thiophen, Pyrrol, durch Ersatz von Methingruppen durch N-Atome, wodurch, wie bereits hervorgehoben wurde (S. 698), die Ringfestigkeit eines Systems relativ wenig beeinflusst wird. Durch diese Auffassung der mannigfaltigen hierhergehörigen Körperklassen als *Ringazosubstitutionsproducte* der monoheteroatomigen Ringe gelangt man zu einer natürlichen Systematisirung der ersteren und einer einheitlichen Nomenklatur, die sich vielfach an die für die einzelnen Gruppen schon eingebürgerten Namen anlehnt: man bezeichnet die einzelnen Azole, je nach dem sie sich vom Furfuran, Thiophen oder Pyrrol durch Ersatz von ein, zwei oder drei CH-Gruppen, durch N-Atome ableiten, als Furo-monazole, -diazole, -triazole, Thio-monazole, -diazole, -triazole, Pyrro-monazole, -diazole, -triazole. Zur Unterscheidung der metameren Ringe bezeichnen wir die Methingruppen des Furfurans u. s. w. mit [a], [a_1], [b], [b_1]: $\begin{matrix}[b]CH{=}CH[a]\\ |\qquad\quad >R\\ [b_1]CH{=}CH[a_1]\end{matrix}$, entsprechend der Benennung des Substituenten mit α, α_1, β, β_1 (S. 710) und unterscheiden *Furo*-[a]-*monazol*, *Furo*-[b]-*monazol*, *Pyrro*-[aa_1]-*diazol*, *Pyrro*-[ab]-*diazol*, *Pyrro*-[ab_1]-*diazol* u. s. w. Unter Beibehaltung der von den Entdeckern der einzelnen Körper und Körperklassen eingeführten Namen als Hauptbezeichnung, werden im folgenden an der Spitze jeder Körperklasse die nach der obigen Nomenklatur sich ergebenden Namen aufgeführt werden, wodurch die Constitution und die Stellung der Azole in dem folgenden System klar gelegt wird (G. Schroeter):

$\begin{matrix}CH{=}CH\\ CH{=}CH\end{matrix}\!\!>O$	$\begin{matrix}CH{=}CH\\ CH{=}CH\end{matrix}\!\!>S$	$\begin{matrix}CH{=}CH\\ CH{=}CH\end{matrix}\!\!>NH$
Furfuran	Thiophen	Pyrrol
$\begin{matrix}CH{=}N-\\ CH{=}CH\end{matrix}\!\!>O$	$\begin{matrix}CH{=}N-\\ CH{=}CH\end{matrix}\!\!>S$	$\begin{matrix}CH{=}N-\\ CH{=}CH\end{matrix}\!\!>NH$
Furo-[a]-monazol, Isoxazole (S. 789)	Thio-[a]-monazol vgl. Benzisothiazol (S. 809)	Pyrro-[a]-monazol, Pyrazol (S. 768)

N=CH⟩O CH=CH Furo-[b]-monazol Oxazole (S. 803)	N=CH⟩S CH=CH Thio-[b]-monazol, Thiazole (S. 806)	N=CH⟩NH CH=CH Pyrro-[b]-monazol, Imidazole, Glyoxaline (S. 793)
CH=N⟩O CH=N Furo-[aa$_1$]-diazol, Furazane (S. 822)	CH=N⟩S CH=N Thio-[aa$_1$]-diazol, Piazthiole (S. 829)	CH=N⟩NH CH=N Pyrro-[aa$_1$]-diazol, Osotriazole (S. 811)
N=N—⟩O CH=CH Furo-[ab]-diazol, Diazooxyde (S. 826)	N=N—⟩S CH=CH Thio-[ab]-diazol, Anilidothiobiazol, Phenylendiazosulfide (S. 828)	N=N—⟩NH CH=CH Pyrro-[ab]-diazol (S. 814)
N=CH⟩O N=CH Furo-[bb$_1$]-diazol, Oxybiazole (S. 825)	N=CH⟩S N=CH Thio-[bb$_1$]-diazol, Thiobiazoline (S. 827)	N=CH⟩NH N=CH Pyrro-[bb$_1$]-diazol (S. 817)
N=CH⟩O CH=N Furo-[ab$_1$]-diazol, Azoxime (S. 824)	N=CH⟩S CH=N Thio-[ab$_1$]-diazol, Azosulfime (S. 826)	N=CH⟩NH CH=N Pyrro-[ab$_1$]-diazol, Triazole (S. 817)
N=N⟩O CH=N —	N=N⟩S CH=N —	N=N⟩NH CH=N Pyrro-[aa$_1$b]-triazol, Tetrazole (S. 829)
N=CH⟩O N=N (vgl. B. **29**, 2492)	N=CH⟩S N=N Thio-[abb$_1$]-triazole, Triazsulfole (S. 829)	N=CH⟩NH N=N Pyrro-[abb$_1$]-triazol, Tetrazole (S. 829)
N=N⟩O N=N —	N=N⟩S N=N —	N=N⟩NH N=N —

Nicht von allen hier angeführten Ringen sind die Stammkörper dargestellt worden, in den meisten Fällen kennt man aber deren nächste Homologe, von einigen nur *Benzo*derivate. Von den Furo- und Thiotriazolen, den Analogen der Tetrazole, sind nur vereinzelte Vertreter bisher bekannt geworden; es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass durch Synthese auch dieser wesentlich aus anorganischen Elementen bestehenden Ringe das System weiter vervollständigt wird, ja dass es gelingt, die zum Schluss der Zusammenstellung aufgeführten rein anorganischen Ringe, z. B. den aus 4 N-Atomen und einer NH-Gruppe gebildeten, darzustellen, welcher ein Ringhomologes der Stickstoffwasserstoffsäure wäre. Vom Standpunkt einer Stickstoffchemie aus würde man dann die C-haltigen Ringe von dem Stickstoffring durch Ersatz der N-Atome durch CH-Gruppen ebensowohl ableiten können, wie oben der umgekehrte Weg eingeschlagen wurde.

Die Ableitung dieser Ringsysteme vom Furfuran, Thiophen und Pyrrol gestattet auch die hauptsächlichsten **Bildungsweisen** der Azole als Analogieen der allgemeinen Bildungsweisen der Furfurane, Thiophene und Pyrrole aus 1,4-Diketonen, bez. den 1,4-Diolefinglycolen (vgl. S. 709), aufzufassen: man erhält nämlich die schliesslichen Generatoren der Azole, wenn man die »*Azosubstitution*« bereits in der 1,4-Diolefinglycolkette vornimmt; z. B.:

.C=Ċ(OH), (SH,NH_2) .Ċ=C(OH)	⟶	.C=Ċ>O, (S,NH) .Ċ=C
1,4-Diolefinglycole, Erh. für sich, mit P_2S_5, mit NH_3		Furfurane, Thiophene, Pyrrole
.C=N(OH), (NH_2) .Ċ=C(OH), (SH)	⟶	.C=N>O, (S,NH) .Ċ=C
1,3-Diketon-oxime (-hydrazone) (Red. prod. d. o-Nitrobenzylmercaptans)		Furo-, Thio-, Pyrro-[a]-monazole
N=Ċ(OH), (SH,NH_2) .Ċ=C(OH)	⟶	N=Ċ>O, (S,NH) .Ċ=C
Ketonyl-amide (-thiamide, -amidine)		Furo-, Thio-, Pyrro-[b]-monazole
.C=N(OH), (NH_2) .Ċ=N(OH), (NH_2)	⟶	.C=N>O, (NH_2) .Ċ=N
1,2-Diketon-oxime (-hydrazoxime, -osazone)		Furo-, Pyrro-[aa_1]-diazole
.C=N(OH), (NH_2) Ṅ=C(OH), (SH)	⟶	.C=N>O, (S,NH) Ṅ=C
Acidyl-amidoxime (-hydrazidine, Thioacidyl-amidoxime)		Furo-. Thio-, Pyrro-[ab_1]-diazole
N=Ċ(OH), (SH,NH_2) Ṅ=C(OH)	⟶	N=Ċ>O, (S,NH) Ṅ=C
Diacidylhydrazine Erh. für sich, mit P_2S_5, mit NH_3		Furo-, Thio-, Pyrro-[bb_1]-diazole
.C=Ċ(OH), (SH,NH_2) Ṅ=N(OH), (NH_2)	⟶	.C=Ċ>O, (S,NH) Ṅ=N
o-Diazo-ketone (-thiophenole, -aniline u.a.m.)		Furo-, Thio-, Pyrro-[ab]-diazole
.C=N(NH_2) Ṅ=N(OH)	⟶	.C=N>NH Ṅ=N
Diazohydrazidine		Pyrrotriazole u. s. w.

Durch den Vergleich der im folgenden bei den einzelnen Gruppen auseinandergesetzten Bildungsweisen mit diesem Schema wird die Uebersicht erheblich erleichtert.

Im Folgenden werden von den diheteroatomigen Ringen zunächst die zahlreichen und wichtigen Pyrazole nebst ihren Benzoderivaten, den Indazolen, abgehandelt, daran schliessen sich die Isoxazole mit ihren Benzoderivaten, den Indoxazenen. Es folgen dann die Glyoxaline oder Imidazole, die Oxazole und die Thiazole, jeweilig mit ihren Benzoderivaten, welche letzteren man auch unter dem Namen *Anhydrobasen* zusammenzufassen pflegt. Bei den triheteroatomigen Ringen sind wiederum die Gruppen der Pyrrodiazole oder Triazole vorangestellt, zu deren Benzoderivaten die Azimide und Pseudoazimide gehören, an diese reihen sich die 4 Gruppen der Furodiazole: Furazane, Diazooxyde, Oxybiazole,

Azoxime, und die 4 Gruppen der Thiodiazole: Azosulfime, Thiobiazoline, Piazthiole (Piaselenole), Thio-[ab]-diazole nebst den Phenylendiazosulfiden. Den Schluss bilden die Triazsulfole und Tetrazole.

1. Pyrazol- oder Pyrro-[a]-monazolgruppe: $\begin{matrix} CH=N- \\ CH=CH \end{matrix}\!>\!NH$.

Das Pyrazol $C_3H_4N_2$ kann man vom Pyrrol ableiten durch Ersatz einer der NH-Gruppe benachbarten Methingruppe durch Stickstoff: *Pyrro*-[a]-*monazol* (s. o.). Näheres über die Constitution des Pyrazols s. bei 3-Methylpyrazol S. 770. Den Di- und Tetrahydropyrrolen entsprechen Dihydropyrazole oder Pyrazoline und Tetrahydropyrazole oder Pyrazolidine: Ketosubstitutionsproducte dieser hydrirten Pyrazole sind die Ketopyrazoline oder Pyrazolone, zu denen das Fiebermittel *Antipyrin* gehört, Ketopyrazolidine oder Pyrazolidone und Diketopyrazolidine, welche dem Butyrolactam oder Pyrrolidon (S. 732) und dem Succinimid entsprechen:

$\begin{matrix} CH=N \\ CH=CH \end{matrix}\!>\!NH$, Pyrazol,	$\begin{matrix} CH=N \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}\!>\!NH$, Pyrazolin,	$\begin{matrix} CH=N \\ CH_2-CO \end{matrix}\!>\!NH$, Pyrazolon,
$\begin{matrix} CH_2-NH \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}\!>\!NH$, [Pyrazolidin],	$\begin{matrix} CH_2-NH \\ CH_2-CO \end{matrix}\!>\!NH$, Pyrazolidon,	$\begin{matrix} CO-NH \\ CH_2-CO \end{matrix}\!>\!NH$ 3,5-Diketopyrazolidin.

Pyrazol $C_3H_4N_2$, F. 70°, Kp. 187°, entsteht 1. aus Epichlorhydrin und Hydrazinhydrat mit Chlorzink (B. **23**, 1105), 2. aus dem Acetal des Propargylaldehyds $HC{\vdots}C.CH(OR)_2$ durch Kochen mit wässerigem Hydrazinsulfat (B. **36**, 3666), 3. aus seinen Carbonsäuren (S. 774) durch CO_2-Abspaltung (B. **26**, R. 282; **34**, 348), 4. aus Pyrazolin (S. 776) mit Brom (B. **29**, 775), 5. durch Vereinigung von Acetylen mit Diazomethan: $C_2H_2+CH_2N_2=C_3H_4N_2$ (vgl. S. 774, 776 u. B. **31**, 2950), sowie 6. aus Monobromaethylen und Diazomethan, aus dem zunächst entstehenden unbeständigen Brompyrazolin (C. 1910 I, 1531). Es ist eine schwache Base und giebt unbeständige Salze, verbindet sich nicht mit Jodmethyl; ammoniak. Silberlösung fällt Pyrazolsilber $C_3H_3N_2Ag$, das dem Pyrrolkalium (S. 724) entspricht. Das Platindoppelsalz $(C_3H_4N_2.HCl)_2PtCl_4$ geht bei 200—210° unter Abgabe von 4 Mol. HCl in $(C_3H_3N_2)_2PtCl_2$ über (B. **26**, R. 185), n-Acetylpyrazol, Kp. 156°, n-Benzoylpyrazol, Kp. 281°, mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid aus Pyrazol (B. **28**, 716).

Man bezeichnet die Derivate des Pyrazols in folgender Weise:

$$\begin{matrix} 3\ CH=N\ 2 \\ | \qquad >NH\ 1 \\ 4\ CH=CH\ 5 \end{matrix}$$

(oder n); die Zahlenfolge geht also von der Imidgruppe aus über das zweite Stickstoffatom.

1. Homologe Pyrazole bilden sich nach folgenden Methoden:

1. Aus den Hydrazonen von β-Diketonen und β-Ketonaldehyden oder Oxymethylenketonen; diese Hydrazone bilden sich aus Hydrazinen sowohl mit den β-Diketoverbindungen unter H_2O-Abspaltung als auch mit α-Acetylenaldehyden oder -ketonen $-C{\equiv}C-CO-$ durch Addition (C. 1903 II, 122), sie sind jedoch meist nicht isolirbare Zwischenproducte, die sogleich unter H_2O-Abspaltung in die Pyrazole übergehen, z. B.:

$$C_6H_5CO.CH_2.COCH_3 + NH_2{-}NHC_6H_5 \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5C.CH_2.COCH_3 \\ \| \\ N{-}NHC_6H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5C.CH{:}CCH_3 \\ \|\qquad\quad | \\ N\text{——}NC_6H_5 \end{array}$$

1,3,5-Diphenylmethylpyrazol

$$C_6H_5C{:}C.COC_6H_5 + NH_2{-}NHC_6H_5 \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5C.CH_2.COC_6H_5 \\ \| \\ N{-}NHC_6H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5C.CH{:}CC_6H_5 \\ \|\qquad\quad | \\ N\text{——}NC_6H_5 \end{array}$$

1,3,5-Triphenylpyrazol.

Aus den unsymmetrischen β-Diketoverbindungen entstehen 2 isomere Pyrazole nebeneinander, indem sich zunächst die beiden möglichen Hydrazone bilden; in dem obigen Beispiel entsteht neben 1,3,5-Diphenylmethylpyrazol die 1,5,3-Verbindung.

Die Umsetzung zwischen Hydrazinen und Acetylenketonen kann auch so verlaufen, dass sich zunächst die Hydrazone der letzteren bilden, welche durch Umlagerung zum Ringschluss führen: $\begin{array}{l} R'C{=}NNHC_6H_5 \\ C{\equiv}CR \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} R'C{=}N \\ HC{=}CR \end{array}\!\!>NC_6H_5$.

Aus Oxalyldiketonen wurden mit Phenylhydrazin *Bisphenylalkylpyrazole*: $\begin{array}{l} RC{=}CH{-}C{-}C{-}CH{=}CR \\ C_6H_5N\text{——}N\;N\text{——}NC_6H_5 \end{array}$ erhalten (A. **278**, 295).

2. Aus den homologen Pyrazolcarbonsäuren (S. 774) durch CO_2-Abspaltung.

3. Aus Pyrazolinen (S. 775) durch Abspaltung von 2H. Oft entstehen bei Reactionen, welche Pyrazoline erwarten lassen (s. o.), Pyrazole, so bei der Einwirkung von Hydrazinen auf Epichlorhydrin (vgl. Pyrazol):

$$\underset{\text{Epichlorhydrin}}{CH_2{-}CH{-}CH_2Cl \atop \backslash O/} + NH_2.NHC_6H_5 \rightarrow \underset{\text{(n-Phenylpyrazolin)}}{\begin{array}{l} CH_2{-}CH{=}CH \\ |\qquad\qquad | \\ NH\text{———}N.C_6H_5 \end{array}} \xrightarrow{-2H} \underset{\text{n-Phenylpyrazol.}}{\begin{array}{l} CH{-}CH{=}CH \\ \|\qquad\qquad | \\ N\text{———}NC_6H_5 \end{array}}$$

4. Pyrazole entstehen auch aus Pyrazolonen oder Pyrazolidonen durch Erhitzen mit Phosphortribromid unter Druck (A. **352**, 322), sowie durch Destillation mit Zinkstaub oder P_2S_5 (B. **26**, 103):

$$\underset{\text{Phenylmethylpyrazolon}}{\begin{array}{l} CH_2{-}CO \\ |\qquad\quad >NC_6H_5 \\ CH_3.C{=}{=}N \end{array}} \longrightarrow \underset{\text{Phenylmethylpyrazol;}}{\begin{array}{l} CH{=}CH \\ |\qquad\quad >NC_6H_5 \\ CH_3.C{=}{=}N \end{array}}$$

oder die sauerstoffhaltigen Pyrazolabkömmlinge werden zunächst durch Behandlung mit $POCl_3$ in gechlorte Pyrazole umgewandelt, aus denen man das Chlor durch Reduction eliminirt (B. **31**, 2907).

5. Einige Hydrazone von Monoketonen geben Pyrazole beim Erhitzen mit Säureanhydriden (Bull. Soc. Chim. [3] **11**, 115; vgl. B. **28**, 703 Anm. 4):

$$\underset{\text{Acetonphenylhydrazon}}{\begin{array}{l} CH_3.C{=}N{-}NHC_6H_5 \\ | \\ CH_3 \end{array}} + (CH_3CO)_2O \longrightarrow \underset{\text{1,3,5-Phenyldimethylpyrazol.}}{\begin{array}{l} CH_3.C{=}N \\ |\qquad\quad >NC_6H_5 \\ HC{=}C.CH_3 \end{array}} + CH_3COOH$$

Verhalten: Man kann die homologen Pyrazole in 3 Gruppen teilen: 1. Pyrazole mit freier Imidgruppe; 2. n-alkylsubstituirte Pyrazole, welche man aus den ersteren (oder deren Silbersalzen) mit Jodalkyl, am besten durch Destillation der mit überschüssigem Jodalkyl entstehenden Jodalkylate (B. **28**, 716), oder aus β-Diketonen mit Alkylhydrazinen erhält; 3. n-Phenylsubstituirte Pyrazole, welche mittelst Phenylhydrazinen erhalten werden und sich meist durch Beständigkeit sowie Krystallisationsfähigkeit auszeichnen.

Alle Pyrazolhomologen sind schwache Basen, die mit Silbernitrat, Quecksilberchlorid, Platinchlorid Doppelsalze bilden. Die Pt-Doppelsalze geben gleich dem Pyrazol selber beim Erhitzen 4 HCl ab unter Bildung von R_2PtCl_2 (R = Pyrazolrest). Jodalkyle addiren sich meist zu Ammoniumverbindungen (s. o.).

Oxydation mit Permanganat führt die c-alkylirten Pyrazole in Pyrazolcarbonsäuren über, im Gegensatz zu den Pyrrolen, welche durch MnO_4K verbrannt werden (B. **22**, 172). In n-phenylirten Pyrazolen wird häufig durch Oxydation die Phenylgruppe, besonders wenn dieselbe amidirt ist, abgespalten und durch H ersetzt.

Verschieden ist das Verhalten bei der Reduction: Pyrazole mit freier Imidgruppe werden durch Reductionsmittel wenig verändert (A. **273**, 266); n-Phenylpyrazole werden zu Pyrazolinen (S. 775) reducirt, welche mit $FeCl_3$, Chromaten u. s. w. intensive Färbungen geben (Knorr'sche *Pyrazolinreaction*); bei energischer Reduction werden häufig unter Lösung der Bindung zwischen den N-Gliedern *Trimethylendiaminderivate* gebildet; in einigen n-Phenylpyrazolen wird durch Reduction die Phenylgruppe als Benzol oder dergl. abgespalten.

Die Jodalkylate der n-Alkyl- oder Arylpyrazole zerfallen beim Kochen mit Kalilauge unter Abspaltung symmetrischer Dialkylhydrazine (B. **39**, 3257; **42**, 3523):

$$CH\begin{matrix}\diagup CH{=}NCH_3J \\ \diagdown CH{-}\dot{N}CH_3\end{matrix} \xrightarrow{KOH} \begin{matrix}HNCH_3 \\ H\dot{N}CH_3\end{matrix}.$$

1. Pyrazole mit freiem Imidwasserstoff: 3-(oder 5)-**Methylpyrazol** $C_4H_6N_2$ = $\begin{matrix}CH_3.C{-}\overset{H}{N}{-}N \\ \dot{C}H{-}\dot{C}H\end{matrix}$ (S. 771) Oel, Kp. 204°, entsteht 1. aus Oxymethylenaceton und Hydrazin, 2. aus seinen Carbonsäuren, 3. ferner sowohl aus 1,3- als aus 1,5-Phenylmethylpyrazol (s. d.) durch oxydative Abspaltung der Phenylgruppe (A. **279**, 217). Aus diesen letzten beiden Bildungsweisen geht hervor, dass 3-Methylpyrazol und 5-Methylpyrazol nicht von einander zu unterscheiden sind. Es ist daraus gefolgert worden, dass das Pyrazol gleich dem Benzol »*fliessende Bindungen*« besitzt, wobei das Imidwasserstoffatom zwischen den beiden N-Atomen zu oscilliren vermag (Knorr, A. **279**, 188; vgl. B. **35**, 31), ein Verhalten, welches durch die obige Schreibweise der Formel des Methylpyrazols ausgedrückt werden soll (vgl. Benzylinden S. 615). 3,5-**Dimethylpyrazol** $\overline{NH{-}N{=}C(CH_3){-}CH{=}C}(CH_3)$, F. 107°, Kp. 220°, aus Acetylaceton mit Hydrazin und aus 1,3,5-Phenyldimethylpyrazol durch Reduction (*Abspaltung der C_6H_5-Gruppe* B. **25**, R. 163, 744). 3,4,5-**Trimethylpyrazol** $\overline{NH{-}N{=}C(CH_3){-}C(CH_3){=}C}(CH_3)$, F. 138°, Kp. 233°, aus Methylacetylaceton, 3,4,4,5-**Tetramethylpyrazol** $\overline{N{=}C(CH_3){-}C(CH_3)_2{-}C(CH_3){=}N}$, F. 50—55°, Kp. 243°, aus Dimethylacetylaceton (A. **279**, 244, 247). 3- (bez. 5-) **Phenylpyrazol** $(C_6H_5)C_3H_3N_2$, F. 78°, entsteht aus Benzoylacetaldehyd, aus seiner Carbonsäure, sowie aus dem entsprechenden Phenylpyrazolin (S. 776) (B. **28**, 696; **35**, 37, 42); das isomere 4-**Phenylpyrazol**, F. 228°, aus dem entsprechenden Phenylpyrazolin sowie aus seinen Carbonsäuren (S. 775) (A. **279**, 254; B. **27**, 3247; **28**, 223, 699; **35**, 34). 3,5-**Phenylmethylpyrazol** $(C_6H_5)(CH_3)C_3H_2N_2$, F. 128°, Kp. 317°, aus Benzoylaceton (A. **279**, 248) oder Acetylphenylacetylen (C. 1903 II, 122), sowie aus Phenylmethylisoxazol (S. 790) durch Erhitzen mit alkohol. NH_3 (B. **28**, 2952).

2. n-Alkylpyrazole: n- (od. 1-) **Methylpyrazol** $C_3H_3N_2.CH_3$, Kp. 127°, aus Pyrazolsilber und Jodmethyl (B. **26**, R. 281; **28**, 716); 1,3-**Dimethylpyrazol** $(CH_3)C_3H_2N_2.CH_3$, Kp. 150° (A. **279**, 231); 1,3,5-**Trimethylpyrazol** $(CH_3)_2C_3HN_2CH_3$, F. 37°, Kp. 170°, aus Chloroform mit 1 Mol. *Krystallchloroform* krystallisirend, und 1,3,4,5-**Tetramethylpyrazol** $(CH_3)_3C_3N_2.CH_3$, Kp. 190—193°, entstehen auch aus Acetylaceton und Methylacetylaceton mit Methylhydrazin (A. **279**, 232, 235).

3. n-Phenylpyrazole: n-(oder 1-) **Phenylpyrazol** $C_3H_3N_2.C_6H_5$, F. 11°, Kp. 246°, D. 1,1125, entsteht aus Epichlorhydrin oder Propargylacetal (B. **36**, 3666) und Phenylhydrazin (s. o.), aus 1-Phenylpyrazolon sowie aus seinen Carbonsäuren; bei der Reduction giebt es Phenylpyrazolin neben Trimethylenphenyldiamin. n-**Tolylpyrazol** $C_3H_3N_2.C_7H_7$, F. 33°, Kp. 259°, giebt ähnlich Trimethylentolyldiamin (Gaz. ch. ital. **18**, 354). 1-**Phenyl-3-methylpyrazol** $C_6H_5.N{-}N{=}C(CH_3){-}CH{=}CH$, F. 37°, Kp. 255°, *Jodmethylat*, F. 144°, aus Phenylmethylpyrazolon (s. S. 769 u. A. **238**, 203; B. **24**, 648), sowie aus Oxymethylenaceton neben dem isomeren 1-**Phenyl-5-methylpyrazol** $C_6H_5N{-}N{=}CH{-}CH{=}C(CH_3)$ Oel, Kp. 263°, *Jodmethylat*, F. 256° (A. **352**, 333). 1-**Phenyl-4-methylpyrazol** $C_6H_5N{-}N{=}CH{-}C(CH_3){=}CH$, Kp. 266°, entsteht aus dem Jodmethylat des 1-Phenylpyrazols durch Umlagerung (B. **26**, R. 327). 1-**Phenyl-3,5-dimethylpyrazol** $(CH_3)_2C_3HN_2.C_6H_5$, Kp. 273°, aus Acetylaceton, giebt bei der Reduction Dimethylpyrazol (s. o.) und Benzol, daneben 1-Tetrahydrophenyl-3,5-dimethylpyrazol, das durch Oxydation in Dimethylpyrazol und Adipinsäure zerlegt wird (B. **26**, R. 246). 1-**Phenyl-3,4-dimethylpyrazol**, Kp. 285°, aus 1-Phenyl-3,4-dimethylpyrazolon (A. **352**, 330), sowie aus Oxymethylenmethylaethylketon CH(OH):C $(CH_3){-}CO.CH_3$ (B. **25**, R. 943). 1-**Phenyl-3,4,5-trimethylpyrazol**, Kp. 287° bis 290° (B. **37**, 3525). 1,3-**Diphenylpyrazol** $(C_6H_5)C_3H_2N_2.C_6H_5$, F. 56°, Kp. 337°, aus Benzoylacetaldehyd (B. **21**, 1135), 1,5-**Diphenylpyrazol**, F. 54°, Kp. 340°, aus seiner Carbonsäure (B. **25**, 3145); 1,3,5-**Triphenylpyrazol** $C_3H(C_6H_5)_2N_2.C_6H_5$, F. 137°, aus Dibenzoylmethan oder Benzoylphenylacetylen (C. 1903 II, 123; B. **21**, 1205); 1,4,5-**Triphenylpyrazol**, F. 212°, aus seiner Carbonsäure (B. **26**, 1881). Ueber Bildung von 1,3,4-**Triphenylpyrazol**, F. 185°, durch Zersetzung von 1,3,4,6-Tetraphenyldihydropyridazin s. A. **289**, 332.

2. Halogen-, Nitro-, Nitroso-, Amino- und **Benzolazo-pyrazole, Pyrazolsulfosäuren:** Halogene substituiren die H-Atome im Pyrazol; am leichtesten wirkt Brom ein; am festesten gebunden sind die Halogene in 4-Stellung. Chlorpyrazole entstehen ferner durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Pyrazolone.

Beim Sulfuriren und Nitriren des Pyrazols treten die NO_2- und SO_3H-Gruppe in den Pyrazolkern; n-phenylirte Pyrazole werden im Phenylkern nitrirt und sulfurirt; n-Nitrophenylpyrazole und n-Sulfoxyphenylpyrazole sind auch durch Einführung von Nitrophenylhydrazinen, Phenylhydrazinsulfosäuren in die Pyrazolsynthesen gewonnen worden (A. **278**, 296). In den Nitropyrazolen tritt der basische Character der Pyrazole zurück, sie sind Säuren, die mit Na, K u. s. w. beständige Salze bilden.

Durch Reduction geben die Nitropyrazole Amidopyrazole, die in ihrem Verhalten z. T. den aromatischen Aminen gleichen; Amidopyrazole sind auch erhalten worden durch Abbau aus den Pyrazolcarbonsäuren über die Hydrazide, Azide und Urethane nach der Curtius'schen Methode (Bd. I), sowie durch Einwirkung von Hydrazinen auf die Nitrile von β-Ketoncarbonsäuren, α,β-Acetylencarbonsäuren (C. 1907 I, 738) und auf Malon-

säurenitril. Nitroso- und Benzolazopyrazole entstehen synthetisch aus Isonitroso- und Benzolazo-β-diketonen mit Hydrazinen.

4-**Chlorpyrazol** $C_3H_3ClN_2$, F. 77⁰, entsteht durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Pyrazol in ätherischer Lösung (C. 1906 II, 684). 4-**Brompyrazol** $C_3H_3BrN_2$, F. 97⁰; 3-**Methylbrompyrazol**, F. 67⁰ (A. **279**, 227); 1,3,5-**Triphenylbrompyrazol**, F. 142⁰; 1-**Phenyltribrompyrazol**, F. 107⁰; 4-**Jodpyrazol** $C_3H_3JN_2$, F. 108⁰, auch aus Pyrazol-4-diazoniumchlorid und KJ (B. **26**, R. 281; **37**, 3522); 1,4-**Phenylchlorpyrazol**, F. 76⁰ (A. **313**, 21); 3,5-**Phenylchlorpyrazol**, F. 142⁰ (A. **352**, 159); 1,5-**Phenylchlorpyrazol**, 1-**Phenyl**-3-**methyl**-5-**chlorpyrazol**, $Kp._9$ 142⁰, und 1-**Phenyl**-3,5-**dichlorpyrazol**, F. 26⁰, $Kp._{16}$ 171⁰, aus 1-Phenyl-5-pyrazolon, 1,3-Phenylmethylpyrazolon (S. 778) und Phenyloxypyrazolon (S. 785) (B. **31**, 3003; A. **320**, 28). 1-**Phenyl**-5-**methyl**-3-**chlorpyrazol**, $Kp._{15}$ 170⁰, aus 1,5-Phenylmethyl-3-pyrazolon (S. 782).

4-**Nitropyrazol** $C_3H_3(NO_2)N_2$, F. 162⁰, wird auch synthetisch aus den Einwirkungsproducten von Hydrazin auf Nitromalonaldehyd gewonnen, ebenso 1-**Phenyl**-4-**nitropyrazol**, F. 127⁰, aus Phenylhydrazin und Nitromalonaldehyd (C. 1899 II, 609). 3-**Methyl**-4-**nitropyrazol**, F. 134⁰, Kp. 325⁰, aus Methylpyrazol oder 3-Methyl-5-pyrazolcarbonsäure mit Salpeter-Schwefelsäure (A. **279**, 228). — 4-**Nitro**-1,3,5-**trimethylpyrazol**, F. 57⁰. 3,5-**Dimethyl**- und 1,3,5-**Phenyldimethyl**-4-**nitrosopyrazol** $C_3(CH_3)_2(NO)N_2H$, blaue Nadeln, F. 128⁰, und $C_3(CH_3)_2(NO){:}N_2(C_6H_5)$, grüne Blättchen, F. 94⁰, entstehen aus Isonitrosoacetylaceton (Bd. I) mit Hydrazin und Phenylhydrazin; das letztere wird durch Salpetersäure zu 1,3,5-**Phenyldimethyl**-4-**nitropyrazol**, F. 103⁰, oxydirt (A. **325**, 192; B. **40**, 664).

4-**Aminopyrazol** $C_3H_3(NH_2)N_2$, F. 81⁰, sublimirt leicht, wird durch Reduction des 4-Nitropyrazols mit Zinkstaub und Essigsäure, sowie durch Spaltung des Isoxanthins $\begin{matrix}NH.CO.C{-}NH\\ CO.NH.\ddot{C}{-}CH\end{matrix}\!\!>\!N$, gewonnen, das aus Aminomethyluracil mit N_2O_3 etc. entsteht (A. **323**, 281; B. **37**, 3520). Es ist leicht löslich in Wasser, und absorbirt, namentlich in alkalischer Lösung, lebhaft den Luftsauerstoff unter Dunkelfärbung. Beständiger sind das 3(5)-**Aminopyrazol**, Kp. 282⁰, und 3,5-**Diaminopyrazol**, Dibenzoat, F. 207⁰, die aus den Pyrazolcarbonsäureaziden durch Abbau erhalten wurden. 4-**Amino**-1,3,5-**trimethylpyrazol**, F. 103⁰, durch Reduction von Nitrotrimethylpyrazol. Mit salpetriger Säure bilden die Aminopyrazole auffallend beständige, durch Kochen mit Wasser nicht zerlegbare Diazoniumsalze, die in ihren Umwandlungen den aromatischen Diazoverbindungen gleichen und z. B. durch Combination mit Anilinen, Phenolen u. s. w. in Azofarbstoffe übergeführt werden können. — Andere Benzolazopyrazole wie: 1-**Phenyl**- und 1,5-**Phenylmethyl**-4-**benzolazopyrazol** $C_6H_5N{:}NC_3H_2N_2.C_6H_5$, F. 124⁰, und $C_6H_5N{:}NC_3H(CH_3)N_2.C_6H_5$, F. 112⁰, sind synthetisch aus den Benzolazoverbindungen des Malondialdehyds und des Acetessigaldehyds mit Phenylhydrazin, das 1,3-**Phenylmethyl**-4-**benzolazopyrazol**, F. 126⁰, aus Benzolazophenylmethylpyrazolon (S. 779) gewonnen worden (B. **36**, 3596, 3669). 1,5,3-**Diphenylmethyl**-4-**benzolazopyrazol**, F. 136⁰, aus Phenylmethyltriketon (S. 362) mit Phenylhydrazin (B. **35**, 3317). 1-**Phenyl**-3-**methyl**-5-**azopyrazol**, F. 62⁰, aus dem Phenylhydrazinopyrin (S. 781) durch Oxydation mit HgO und darauffolgendem Erhitzen (B. **42**, 2765).

1,3-**Phenylmethyl**-5-**aminopyrazol**, F. 116⁰, aus Diacetonitril mit Phenylhydrazin, entsteht auch durch Ueberhitzen von Antipyrinchlorid mit Ammoncarbonat (A. **339**, 134).

1-**Phenyl**-3,4-**aethylmethyl**-5-**aminopyrazol**, F. 81⁰, aus Methylpropionylacetonitril $C_2H_5COCH(CH_3)CN$ und Phenylhydrazin (Bull. soc. ch. [4] **4**, 647).

Methylpyrazolsulfosäure $C_3H_2N_2(CH_3)(SO_3H)$, F. 258°, aus Methylpyrazol mit rauchender Schwefelsäure (A. **279**, 230).

3. Oxypyrazole: Die Oxypyrazole sind desmotrop mit den Ketopyrazolinen oder Pyrazolonen (S. 777):

Enolform	CH.C(OH):CH N̈————N̈H	CH.CH:C(OH) N̈———N̈H	C(OH).CH:CH N̈————N̈H
	4-Oxypyrazol	5-Oxypyrazol	3-Oxypyrazol
Ketoform	$CH.CO.CH_2$ N̈——N̈H	$CH.CH_2.CO$ N̈———N̈H	CO.CH:CH N̈H -- N̈H
	4-Ketopyrazolin	5-Pyrazolon	3-Pyrazolon.

Bei den 4-Oxypyrazolen scheint die Hydroxylform die stabilere zu sein, indem sie mit Phenylisocyanat und mit Benzoylchlorid leicht Urethane und Benzoësäureester geben, andrerseits geben sie mit Diazobenzolsalzen und mit N_2O_3 Benzolazo- und Isonitrosoverbindungen (A. **313**, 1). Aber auch die 3- und 5-Pyrazolone liefern bei der Alkylirung neben isomeren n-Alkylderivaten (Antipyrinen) Alkoxypyrazole, mit Säurehalogeniden Ester von Oxypyrazolen. Mit Jodalkylen geben die Alkoxypyrazole Additionsproducte, welche man auch aus den Antipyrinen mit Jodalkyl erhält, diese werden beim gelinden Erwärmen für sich oder mit Alkali wieder in Antipyrine übergeführt, auch die Säureester der Oxypyrazole geben Jodalkyladditionsproducte, welche durch Spaltung Antipyrine liefern (J. pr. Ch. [2] **54**, 177; **55**, 145; A. **293**, 42; vgl. auch B. **32**, 2399). Alkoxypyrazole werden auch durch H_2O-Abspaltung aus den Hydrazonen von β-Ketonsäureestern mittelst geeigneter Reagentien erhalten.

4-**Oxypyrazol**, F. 118°, aus seiner Carbonsäure (S. 775), giebt mit Benzoylchlorid und Soda 1,5-Dibenzoxypyrazol, F. 109°, mit Jodmethyl das Jodmethylat des 1-Methyl-4-oxypyrazols. 1-**Phenyl**-4-**oxypyrazol**, F. 120°, aus seiner Carbonsäure (S. 775), giebt mit Phenylisocyanat $C_3(OCO NHC_6H_5)H_2N_2.C_6H_5$, F. 168°. 3,5-**Dimethyl**- und 3,5-**Phenylmethyl**-4-**oxypyrazol**, F. 173° und 188°, aus Dimethyl- und aus Phenylmethyltriketon (S. 362) mit Hydrazin (B. **35**, 3313, 3318).

1-**Phenyl**-5-**aethoxypyrazol** entsteht aus seinem Carbonsäureester, dem Condensationsproduct von Oxalessigesterphenylhydrazon mittelst $ZnCl_2$ (B. **26**, R. 550); durch Verseifen der Aethoxygruppe mit HCl geht es in n-Phenylpyrazolon, F. 118° (S. 778) über (B. **27**, 407). 1-**Phenyl**-3-**methyl**-5-**methoxypyrazol**, Kp. 240°, entsteht aus Phenylmethylpyrazolon (S. 778) mit Diazomethan (B. **28**, 1626) oder Jodmethyl und Natriummethylat neben dem isomeren Antipyrin (S. 779), ferner aus Acetessigsäuremethylester mit Phenylhydrazin und Salzsäure; es wird beim Erhitzen auf 250° in Antipyrin umgelagert (C. 1898 I, 812). Sein Jodmethylat, das auch aus Antipyrin und Jodmethyl entsteht, giebt beim Kochen mit Natronlauge ebenfalls glatt Antipyrin (S. 779 u. A. **293**, 17). 1-**Phenyl**-3-**methyl**-5-**aethoxypyrazol**, F. 38°, Kp. 301°, aus Acetessigaethylesterphenylhydrazon mit Acetylchlorid oder überschüssiger Salzsäure, giebt durch Verseifen Phenylmethylpyrazolon (s. o.), durch Na und Alkohol Phenylmethylpyrazolin (B. **28**, 627, 635, 706). Die beiden letzteren Aether sind auch durch CO_2-Abspaltung aus **Phenylmethyl-carbomethoxy**- und -**carbaethoxypyrazolon**, den Einwirkungsproducten von Chlorkohlensäuremethyl- und -aethylester auf das Phenylmethylpyrazolon, gewonnen worden (s. o. u. J. pr. Ch. [2] **54**, 180; **55**, 149).

1-**Phenyl**-5-**methyl**-3-**methoxypyrazol**, Kp. 274°, aus 1,5-Phenylmethyl-3-pyrazolon (S. 782) mit Jodmethyl und Natriummethylat (A. **338**, 282).

4. Pyrazolketone oder c-Acidylpyrazole entstehen ähnlich den Thiophen-, Pyrrol- und Indolketonen 1. durch Erhitzen der Pyrazole mit Säurechloriden: **1-Phenyl-4-acetylpyrazol** $C_3(COCH_3)H_2N_2.C_6H_5$, F. 122°; Oxim, F. 130°; Phenylhydrazon, F. 143° u. Zers. **1-Phenylbenzoylpyrazol** $C_3(COC_6H_5)H_2N_2C_6H_5$, F. 123°; Oxim, F. 143°; Phenylhydrazon, F. 139° u. Zers.; 2. synthetisch aus 1,3-Diketonen mit geeigneten Diazokörpern (vgl. unten Bildungsweise 2 u. 3 der Pyrazolcarbonsäuren): **4-Methyl-5-acetylpyrazol**, $Kp._{26}$ 161°, aus seiner Carbonsäure (s. u.). **4-Methyl-** und **4-Phenyl-3,5-diacetylpyrazol**, F. 114° und 134°, aus Acetylacetondiazoanhydrid (Bd. I) mit Acetyl- bez. Benzoylaceton (A. **325**, 185).

5. Pyrazolcarbonsäuren bilden sich

1. durch Oxydation von Alkylpyrazolen mit Kaliumpermanganat. Sind mehrere Alkylgruppen vorhanden, so werden sie schrittweise alle in Carboxyl übergeführt.

2. Synthetisch aus Carbonsäureestern von β-Diketonen oder Oxymethylenketonen mit Hydrazinen bilden sich Pyrazolcarbonsäureester:

$$C_6H_5CO.CH_2.CO.CO_2R + NH_2.NHC_6H_5 \longrightarrow C_6H_5N{-}N{=}C(C_6H_5){-}CH{=}C.CO_2R$$

Acetophenonoxalester 1,3-Diphenylpyrazol-5-carbonsäureester.

Auch aus den γ-Diketoncarbonsäureestern, wie Acetonyl- und Phenacylacetessigester, Diacetbernsteinsäureester u. a. m., entstehen durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen unter Abspaltung der Acetylgruppe Phenylhydrazone von β-Diketoncarbonsäureestern, die sich zu Pyrazolcarbonsäureestern condensiren (B. **26**, 1881; **32**, 2880; **33**, 262).

3. Durch Addition von Diazoessigester an Mono- und Dicarbonsäuren der Acetylenreihe (B. **22**, 2165; A. **273**, 222) entstehen Pyrazolcarbonsäureester:

$$\begin{array}{c}CO_2R{-}CH\\ N{=}N\end{array} + \begin{array}{c}C.CO_2R\\ \| \\ C.CO_2R\end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}CO_2R.C{=}{=}CCO_2R\\ HN.N{=}CCO_2R\end{array}$$

Diazoessigester — Acetylendicarbonsäureester — 3,4,5-Pyrazoltricarbonsäureester.

a) Wie die Säuren der Acetylenreihe reagiren auch Monohalogensubstitutionsproducte der Acryl- und Fumarsäurereihe und α,β-dihalogensubstituirte gesättigte Säuren, wie α,β-Dibrompropionsäure, Dibrombernsteinsäure u. a. m. mit Diazoessigester.

b) Auch mit β-Diketonen wie Acetylaceton reagirt Diazoessigester beim Erwärmen mit Natronlauge unter Bildung von z. B. **4-Methyl-5-acetylpyrazol-3-carbonsäureester**, F. 198° (B. **36**, 1128):

$$\begin{array}{c}CO_2R{-}CH\\ N{=}N\end{array} + \begin{array}{c}COCH_3\\ CH_2COCH_3\end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}CO_2RC{=}{=}CCH_3\\ NH.N{:}CCOCH_3.\end{array}$$

c) Aehnlich reagiren auch die Diazoanhydride von β-Diketonen (vgl. Furo[ab]diazole), welche durch Natronlauge intermediär in Carbonsäuren und Diazofettkörper (S. 826) zerfallen, mit β-Diketonen oder β-Ketoncarbonsäureestern unter Bildung von Diacidylpyrazolen (s. o.) oder Acidylpyrazolcarbonsäureestern (A. **325**, 177):

$$\begin{array}{c}C_6H_5COC{-}N\\ CH_3C{-}O\end{array}\!\!>\!N + \begin{array}{c}COCH_3\\ CH_2CO_2R\end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}C_6H_5COC{=}{=}CCH_3\\ HN.N{:}CCO_2R\end{array}$$

Benzoylacetondiazoanhydrid — 3,4-Benzoylmethylpyrazol-5-carbonsäure.

Die Pyrazolcarbonsäuren geben beim Erhitzen CO_2 ab und bilden Pyrazole. Am leichtesten wird die Carboxylgruppe in 3-Stellung abgespalten, darauf die in 5-Stellung befindliche, und am festesten gebunden ist das Carboxyl in 4-Stellung (A. **278**, 273), welche keinem N-Atom benachbart ist.

3-(oder 5-)**Pyrazolcarbonsäure** $C_3H_3N_2.COOH$, F. 209° u. Zers., entsteht aus 3-Methyl- oder Phenylpyrazol (S. 770), sowie aus 3,5-Pyrazolindicarbonsäure durch CO_2- und H_2-Abspaltung (A. **273**, 237; B. **33**, 3595). 4-**Pyrazolcarbonsäure**, F. 275°, aus Pyrazoltricarbonsäure oder 4-Phenylpyrazol (B. **35**, 34). 3,5-**Pyrazoldicarbonsäure** $C_3H_2N_2(COOH)_2$, F. 289°, aus Methylpyrazolcarbonsäure, Dimethylpyrazol (A. **279**, 218; B. **25**, R. 744), sowie aus Diazoessigester mit Dibrompropionsäureester. **Pyrazol-4,5-dicarbonsäure**, F. 260° u. Zers., entsteht durch Oxydation des Triacetyl-dioxydiketonaphtodihydropyrazols, welches aus Diacetylnaphtazarin und Diazomethan erhalten wird (vgl. S. 789 u. B. **32**, 2299). 3,4,5-**Pyrazoltricarbonsäure** $C_3HN_2(COOH)_3$, F. 233°, nach Bildungsweise 1. und 3., sowie aus Pyrazolintricarbonester (S. 777) mit Brom.

3-**Methyl-5-pyrazolcarbonsäure** $C_3H_2(CH_3)N_2.COOH$, F. 236° (B. **25**, R. 744; A. **279**, 217). 4,3- und 3,4-**Methylpyrazolcarbonsäure** s. B. **33**, 3592, 3598. 3,5-**Dimethyl-4-pyrazolcarbonsäure** $C_3H(CH_3)_2N_2COOH$, F. 290° u. Zers., aus Acetyl- oder Aethylidenacetessigester (A. **279**, 239). 5-**Phenyl-3-pyrazolcarbonsäure**, F. 234°, aus Phenylacetylen und Diazoessigester (B. **35**, 35), sowie aus Benzoylbrenztraubensäure und Hydrazin (B. **37**, 2198). 3- und 4-**Phenylpyrazoldicarbonsäure** $C_3(C_6H_5)HN_2(CO_2H)_2$, F. 235° und 243°, sind aus Diazoessigester mit Phenylpropiol- und α-Bromzimmtsäure erhalten worden (B. **27**, 3247; vgl. **35**, 33). **n-Phenylpyrazolcarbonsäuren** $C_3H_2N_2.(C_6H_5)COOH$, 3-Säure, F. 146°, und 5-Säure, F. 183° (B. **24**, 1888), 4-Säure, F. 220°, aus n-Phenylpyrazoltricarbonsäure (B. **22**, 179); ihr Aethylester, F. 97°, entsteht aus dem Additionsproduct von Phenylhydrazin an Formylglutaconester, sowie aus dem Formylessigesterphenylhydrazon durch Destillation im Vacuum, in beiden Fällen unter Abspaltung von Essigester aus dem zunächst entstehenden Pyrazolinderivat (A. **356**, 35, 45). **n-Phenylmethylpyrazolcarbonsäuren** $C_3H(CH_3)N_2.C_6H_5(CO_2H)$ sind fünf Isomere bekannt 1. die 1,5,3-Säure, F. 136°, entsteht aus Acetonylacetessigester mit Diazobenzolchlorid (s. S. 774 Bildungsweise 2), sowie aus Acetonoxalester mit Phenylhydrazin neben 2. der 1,3,5-Säure, F. 190°, welche auch durch eine eigentümliche Umlagerung des Phenylmethyloxypyridazons (s. d.) gewonnen wird (A. **253**, 54; **295**, 305); 3. die 1,5,4-Säure, F. 166°, wird aus Oxymethylenacetessigester (A. **278**, 270; **295**, 311) erhalten; 4. die 1,4,3-Säure, F. 134°, und 5. die 1,3,4-Säure, F. 192°, wurden durch Oxydation von Phenyldimethylpyrazol dargestellt (B. **25**, R. 943; **26**, R. 245). 1,5-**Diphenyl-3-pyrazolcarbonsäure** $C_3H(C_6H_5)N_2.C_6H_5(COOH)$, F. 185°, aus Phenacylacetessigester. 1-**Phenyl-3,4,5-tricarbonsäure** $C_3N_2.C_6H_5(COOH)_3$, F. 184° (B. **22**, 172). 1,3-**Diphenyl-5-methylpyrazol-4-carbonsäure**, F. 194°, erhält man in Form ihres Aethylesters durch Erhitzen von Benzaldehydphenylhydrazon mit Acetessigester und etwas $ZnCl_2$ auf 130° (C. 1906 I, 139).

Pyrazoline: Durch Reduction mit Na und Alkohol werden die Pyrazole, vornehmlich die n-Phenylpyrazole, in Dihydropyrazole oder Pyrazoline übergeführt. Pyrazoline entstehen auch durch Umlagerung der Hydrazone von α-Olefin-aldehyden oder -ketonen beim kurzen Kochen mit Eisessig (B. **41**, 4230; **42**, 4411):

$$\begin{array}{lcl} CH_2{=}CH{-}CH & & CH_2{-}CH_2{-}CH \\ C_6H_5NH{-}{-}{-}\ddot{N} & \longrightarrow & C_6H_5\dot{N}{-}{-}{-}\ddot{N} \\ \text{Acroleïnphenylhydrazon} & & \text{n-Phenylpyrazolin.} \end{array}$$

Eine Umlagerung ähnlicher Art zeigt das Ketazin des Acetons, das Bisdimethylazimethylen, welches durch Maleïnsäure oder bei Abwesenheit von Wasser auch durch andere Säuren (C. 1901 II, 1121) in Trimethylpyrazolin verwandelt wird:

$$\begin{array}{lcl} CH_3{-}C{=}N{-}N & & CH_3{-}C{=}N{-}NH \\ \dot{C}H_3 \quad \dot{C}(CH_3)_2 & \longrightarrow & \dot{C}H_2{-}\dot{C}(CH_3)_2 \\ \text{Bisdimethylazimethylen} & & \text{3,5,5-Trimethylpyrazolin.} \end{array}$$

Analog verhalten sich eine Reihe homologer Ketazine, sowie auch das Aethylidenaldazin; das Isobutyraldazin wird durch conc. Salzsäure in das 4,4-Dimethyl-5-isopropylpyrazolin umgelagert (J. pr. Ch. [2] **58**, 910; M. **20**, 847); vgl. dagegen die Umwandlung des Bisdiaethylazimethylens in Dimethyldiaethylpyrrol beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ S. 724 und B. **43**, 493.

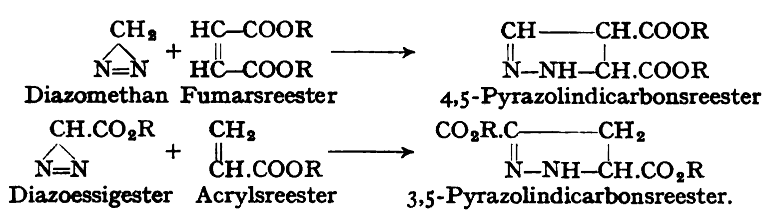
Verhalten: Die Pyrazoline sind schwache Basen, die sich meist nur in conc. Säuren lösen. Sie sind weniger beständig als die Pyrazole; durch Oxydationsmittel entstehen aus ihnen sehr unbeständige Farbstoffe, die sich wahrscheinlich von Bispyrazolinen ableiten (B. **26**, 100: Knorr'sche Pyrazolinreaction). Durch Reduction liefern sie häufig Trimethylendiaminderivate, besonders die n-Phenylpyrazoline.

Pyrazolin $C_3H_6N_2 = \overline{CH_2{-}CH_2{-}CH{=}N{-}NH}$, Oel, Kp. 144°, aus Acroleïn und Hydrazinhydrat (B. **28**, 69; **29**, 774), sowie durch Vereinigung von Aethylen mit Diazomethan (C. 1905 II, 1236); 5-**Methylpyrazolin**, $Kp._{15}$ 68°, aus Aethylidenaldazin; 3,5,5-**Trimethylpyrazolin** $C_3H_3(CH_3)_3N_2$, $Kp._{20}$ 66—69°, aus Mesityloxyd und Hydrazin, sowie aus Bis-dimethylazimethylen (s. o.) (B. **27**, 770); 5-**Methyl-3,5-diaethylpyrazolin**, $Kp._{14}$ 79°, 5-**Methyl-3,5-dipropylpyrazolin**, $Kp._{14}$ 102°, aus Methylaethyl- und Methylpropylketazin. 4-**Phenylpyrazolin** $C_3H_5(C_6H_5)N_2$, durch Anlagerung von Diazomethan an Styrol (C. 1910 I, 1531), sowie aus der 4-Phenylpyrazolin-3,5-dicarbonsäure (B. **36**, 3777). 5-**Phenylpyrazolin** $C_3H_5(C_6H_5)N_2$, aus Zimmtaldehydhydrazon (B. **27**, 788), sowie aus seiner Dicarbonsäure (B. **26**, 261). 1,5-**Diphenylpyrazolin** $C_3H_4N_2(C_6H_5)_2$, F. 138°, aus Zimmtaldehydphenylhydrazon. n-**Phenylpyrazolin** $C_3H_5N_2.C_6H_5$, F. 52°, Kp. 274°, giebt mit Brom n-Phenyldibrompyrazolin $C_3H_3Br_2N_2.C_6H_5$, F. 39°; 1,3,5-**Triphenylpyrazolin** $C_3H_3(C_6H_5)_3N_2$, F. 135°, giebt mit Brom *Triphenyltribrompyrazolin* $C_3(C_6H_5)_3Br_3N_2$, F. 179°.

1-**Phenyl-3,4,4-trimethyl-5-oxypyrazolin** $C_6H_5\overline{N.N{:}C(CH_3).C(CH_3)_2.CH}(OH)$, F. 118°, aus dem entsprechenden Pyrazolon durch Reduction gewonnen, wird durch Schwefelsäure unter H_2O-Abspaltung und Umlagerung in 1-Phenyl-3,4,5-trimethylpyrazol (S. 771) umgewandelt (B. **36**, 1275).

Pyrazolinketone sind durch Anlagerung von Diazomethan an α,β-ungesättigte Ketone erhalten worden z. B. 4-**Phenyl-5-acetylpyrazolin** $C_3H_3(C_6H_5)N_2.COCH_3$, F. 106°, aus Benzylidenaceton (C. 1906 II, 1130).

Pyrazolincarbonsäuren entstehen aus Diazoessigester mit den Olefinmono- und -dicarbonsäuren oder monohalogensubstituirten gesättigten Säuren (vgl. S. 774); ebenso reagirt Diazomethan. Dabei entstehen mit Maleïn- und Fumarsäure, mit Citra- und Mesaconsäure, mit Croton- und Isocrotonsäure stets identische Producte (B. **33**, 3590):



Die Pyrazolincarbonsäuren zeigen die bemerkenswerte Eigentümlichkeit, beim Erhitzen für sich in Stickstoff und Trimethylencarbonsäuren (S. 6) zu zerfallen. Beim Erhitzen mit Salzsäure wird Hydrazin abgespalten. Bei der Oxydation mit Brom gehen sie in Pyrazolcarbonsäuren, beim Erhitzen ihrer Silbersalze in Pyrazole über. Bei der Reduction entstehen zum Teil Pyrazolidinderivate (S. 784) (E. Buchner; A. **273**, 214; vgl. B. **33**, 3590).

Pyrazolin-3,5-dicarbonsäure $C_3H_4N_2(COOH)_2$, F. 242° u. Zers.; **Pyrazolin-4,5-dicarbonsäureester** (B. **27**, 1890) (s. o.); **Pyrazolin-3,4,5-tricarbonsäuremethylester** $C_3H_3N_2(COOCH_3)_3$, F. 61°, aus Diazoessigester mit Fumarester; **Pyrazolin-3,4,5-tricarbon-5-essigtetramethylester** $C_3H_2N_2(CO_2CH_3)_3(CH_2.CO_2.CH_3)$, F. 105°, aus Diazoessigester mit Aconitsäureester, sowie aus Diazobernsteinsäureester mit Fumarester; Pyrazolintricarbonsäureester entsteht auch aus Diazoessigester, Pyrazolintricarbonessigester auch aus Diazobernsteinsäureester beim Erhitzen für sich, indem in beiden Fällen zunächst ein Teil des Diazoesters unter Bildung von Fumarester zerfällt, der sich hierauf mit noch unverändertem Diazoessigester bez. Diazobernsteinsäureester condensirt (B. **34**, 345; **43**, 1095). **4-Phenyl-3,5-pyrazolindicarbonsäureester** $C_3H_3(C_6H_5)N_2(COOR)_2$, aus Zimmtaethylester und Diazoessigmethylester einerseits und Zimmtmethyl- und Diazoessigaethylester entstehen isomere Producte (F. 76° und 107°); die Isomerie verschwindet bei der Oxydation zu den Pyrazolderivaten (B. **35**, 31). **4-Phenyl-5-acetylpyrazolin-3,5-dicarbonester** aus Benzylidenacetessigester und Diazoessigester, giebt beim Erhitzen kein Trimethylen-, sondern ein α-Pyronderivat (s. d. u. B. **35**, 782).

Pyrazolone: Ketopyrazoline oder Pyrazolone sind, wie S. 773 bereits ausgeführt, desmotrop mit den Oxypyrazolen. Je nach der Stellung der CO-Gruppe unterscheidet man 5- und 3-Pyrazolone, zu denen die am längsten bekannten Derivate des Pyrazols gehören.

N.NH.CO ĊH—ĊH₂	oder	N.NH.C(OH) ĊH—ĊH ,	NH.NH.CH ĊO——ĊH	oder	N.NH.CH Ċ(OH).ĊH
5-Pyrazolon		5-Oxypyrazol	3-Pyrazolon		3-Oxypyrazol.

Den Pyrazolonen wird im allgemeinen die Ketoform zugeschrieben, obgleich sie sich bei vielen Reactionen wie Oxypyrazole verhalten (vgl. S. 773). Von der Hydroxylform leiten sich die aus den Pyrazolonen durch Alkylirung und Acylirung entstehenden Alkoxy- und Acidyloxypyrazole (S. 773) ab.

Die Pyrazolone wurden 1883 von L. Knorr entdeckt und näher untersucht. Verschiedene Pyrazolone sind bereits im Anschluss an die Hydrazone von β-Ketonsäuren besprochen worden, deren innere Anhydride sie sind, und zu denen sie in ähnlicher Beziehung stehen wie die Lactame zu den entsprechenden Amidosäuren; es wurde demge-

mäss für die Pyrazolone die Bezeichnung: Lactazame in Vorschlag gebracht (Bd. I).

Wir betrachten zunächst die wichtigste Klasse der Pyrazolone die **5-Pyrazolone.** Sie entstehen 1. aus den Hydrazonen von β-Ketonsäureestern durch Alkoholabspaltung:

$$\begin{array}{ccc} CH_3C\text{—}CH_2\text{—}COOC_2H_5 & \xrightarrow{-C_2H_5OH} & CH_3C\text{—}CH_2\text{—}CO \\ \ddot{N}\text{———}NHC_6H_5 & & \ddot{N}\text{———}\dot{N}C_6H_5 \end{array}$$

Acetessigesterphenylhydrazon 1,3-Phenylmethylpyrazolon.

Durch wasserabspaltende Condensationsmittel, wie Salzsäure, Acetylchlorid u. a., wurden aus einer Anzahl dieser Hydrazone *Alkoxypyrazole* (S. 773) erhalten, welche weiterhin durch Verseifung der Alkoxylgruppe Pyrazolone geben. Aus einigen β-Ketonsäureesterphenylhydrazonen werden mittelst conc. Schwefelsäure *Indol*derivate (S. 743) erhalten.

2. Aus α,β-Acetylencarbonsäureestern und Hydrazinen (B. **27**, 783; C. 1906 II, 434).

3. Durch Oxydation der entsprechenden Pyrazolidone.

Verhalten: Die Pyrazolone bilden sowohl mit Basen wie mit Säuren unbeständige Salze, da sie gleich den anderen Pyrazolabkömmlingen schwache Basen sind (vgl. dag. Antipyrin), andererseits aber noch die sauren Eigenschaften der β-Ketonsäureester zeigen. Mit den β-Ketonsäurederivaten haben sie auch eine Reihe anderer auf der Reactionsfähigkeit der zwischen der CO- und C:N-Gruppe befindlichen CH_2-Gruppe beruhender Umsetzungen gemeinsam: mit Benzaldehyd condensiren sie sich zu *Benzyliden*verbindungen, mit salpetriger Säure bilden sie gelbrot gefärbte *Isonitroso*derivate, mit Diazobenzolsalzen mehr oder weniger stark gefärbte *Azo*verbindungen u. a. m. (vgl. B. **27**, 782; **28**, 625). Durch $POCl_3$ werden die Pyrazolone in gechlorte Pyrazole umgewandelt (S. 771), beim Erhitzen mit Phosphortribromid unter Druck liefern sie sogleich Pyrazole (A. **352**, 322). Beim Erhitzen mit P_2S_5 in Xylollösung werden die Pyrazolone in *Thiopyrazolone* übergeführt, während beim Erhitzen der Componenten ohne Lösungsmittel auf höhere Temperatur direct Pyrazole gebildet werden (vgl S. 769 und B. **40**, 3701; A. **361**, 251).

5-Pyrazolon $\overline{CO.CH_2.CH:N.NH}$, F. 164°, wird am besten aus Formylessigester mit Hydrazin gewonnen und entsteht ferner aus seinen Carbonsäuren (s. u.); mit Benzaldehyd, salpetriger Säure und Diazobenzolchlorid condensirt es sich zu 4-**Benzalpyrazolon** $(C_3H_2ON_2):CHC_6H_5$, F. 200°, 4-**Isonitrosopyrazolon** $(C_3H_2ON):NOH$, F. 181° u. Zers., und 5-**Oxypyrazol**-4-**azobenzol** $(C_3H_3ON_2).N:NC_6H_5$ (B. **29**, 249).

3-**Methyl**-5-**pyrazolon** $C_3(CH_3)H_3ON_2$, F. 215°, wird aus Acetessigester oder Dehydracetsäure mit Hydrazin erhalten (J. pr. Ch. [2] **39**, 132); 3-**Phenyl**-5-**pyrazolon** $C_3(C_6H_5)H_3ON_2$, F. 236°, aus Benzoylessigester und Hydrazin (A. **352**, 158). n-**Phenyl**-5-**pyrazolon** $\overline{CO.CH_2.CH:N.NC_6H_5}$, F. 118°, entsteht aus n-Phenyl-5-pyrazolon-3- und 4-carbonsäure, sowie aus 1-Phenyl-5-pyrazolidon (B. **28**, 35, 630).

n-**Phenyl**-3-**methyl**-5-**pyrazolon** $\overline{CO.CH_2.C(CH_3):N.NC_6H_5}$, F. 127°, aus Acetessigester, den β-Chlorcrotonsäureestern (B. **29**, 1654) oder Tetrolsäure (Bd. I) mit Phenylhydrazin, ist das längst- und bestbekannte Pyrazolderivat und wird technisch in grossen Mengen dargestellt (A. **238**, 147). Es giebt mit Benzaldehyd die Benzylidenverbindung $\overline{CO.C(:CHC_6H_5).C(CH_3):N.NC_6H_5}$, F. 107°; die Condensationsproducte mit Oxybenzaldehyden sind durch starke

Färbung ausgezeichnet (B. **33**, 864). Mit $POCl_3$ liefert das Phenylmethylpyrazolon das n-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol (S. 772), mit P_2S_5 in Xylol **n-Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolon** $CS.CH_2C(CH_3):N.NC_6H_5$, F. 109° (A. **361**, 261). Mit N_2O_3 entsteht ein Isonitrosoderivat $CO.C(NOH).C(CH_3):N.NC_6H_5$, F. 157°, das durch Oxydation **Nitro-**, durch Reduction **4-Amido-n-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon** liefert; letzteres wird auch durch Reduction des aus Phenylmethylpyrazolon und Diazobenzolchlorid entstehenden n-Phenyl-3-methyl-5-oxypyrazol-5-azobenzols (Constit. vgl. A. **378**, 218) gewonnen. Das Amidophenylmethylpyrazolon ist wenig beständig, es geht bereits durch Oxydation an der Luft in die sog. Rubazonsäure $(C_{10}H_8N_2O):N.(C_{10}H_9N_2O)$, F. 181°, eine rot gefärbte Verbindung über, die im Verhalten an die Purpursäure (Bd. I) in der Harnsäuregruppe erinnert. Mit grossem Ueberschuss des Oxydationsmittels liefert das Amidopyrazolon sogleich **4-Keto-1-phenyl-3-methylpyrazolon** $CO.CO.C(CH_3):N.NC_6H_5$, broncefarbene Krystalle, F. 119°, das *Isatin* der Pyrazolgruppe, welches auch durch Spaltung seines Dimethylaminoanils $(CH_3)_2C_6H_4N:(C_{10}H_8N_2O)$, des Einwirkungsproductes von Nitrosodimethylanilin auf das Phenylmethylpyrazolon, entsteht. Durch Reduction liefert dieses Ketopyrazolon: **4-Oxy-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon** (A. **293**, 50).

Durch Oxydation mit Eisenchlorid giebt Phenylmethylpyrazolon unter Vereinigung von 2 Mol.: Pyrazolblau $\begin{matrix} C_6H_5N{-}CO{-}C & = & C{-}CO{-}NC_6H_5 \\ N{=}{=}CCH_3 & & CH_3C{=}{=}N \end{matrix}$, das in Constitution und Verhalten dem Indigoblau (S. 759) ähnlich ist; gelinde Oxydationsmittel wie Phenylhydrazin und dergl., lassen das um 2H-Atome reichere Bis-n-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon (A. **354**, 55) entstehen, welches auch aus Phenylmethylpyrazolonsilber mit Jod gewonnen wird. Durch Einwirkung von Diazomethan auf das Phenylmethylpyrazolon entsteht Phenylmethylmethoxypyrazol (S. 773), daneben in geringer Menge das isomere Antipyrin (vgl. B. **28**, 1626).

n-Phenyl-4-methyl-5-pyrazolon $C_6H_5N.N:CH.CH(CH_3).CO$, F. 148°, aus Formylpropionsäureester und Phenylhydrazin, sowie neben dem isomeren n-Phenyl-4-methyl-3-pyrazolon (S. 782) aus Brommethacrylsäureester $CHBr:C(CH_3).COOR$ und Phenylhydrazin (B. **38**, 3273). **n-Methyl-3-phenyl-5-pyrazolon** $CH_3N.N:C(C_6H_5).CH_2.CO$, F. 207°, durch Methyliren des 3-Phenyl-5-pyrazolons (S. 778), sowie durch Condensation von Benzoylessigester mit Methylhydrazin; gleicht in seinen Umwandlungen völlig dem technischen Phenylmethylpyrazolon (A. **352**, 152). **1,3-Diphenyl-5-pyrazolon** $C_6H_5N.N:C(C_6H_5).CH_2.CO$, F. 137°, aus Benzoylessigester und Phenylhydrazin (A. **358**, 171), ist in analoger Weise wie das Phenylmethylpyrazolon in **4-Keto-1,3-diphenyl-5-pyrazolon** und **4-Oxy-1,3-diphenyl-5-pyrazolon** umgewandelt worden (B. **36**, 1132).

Antipyrin, 1,2,3-Phenyldimethyl-5-pyrazolon $\begin{matrix} C_6H_5N{-}CO{-}CH \\ CH_3N{-}{-}{-}CCH_3 \end{matrix}$, F. 112°, u. verm. Dr. destillirbar, wird als jodwasserstoffsaures Salz durch Erhitzen von Phenylmethylpyrazolon mit Jodmethyl und Methylalkohol auf 100° gewonnen. Es entsteht auch durch Condensation von sym. Methylphenylhydrazin mit Acetessigester (A. **238**, 160; B. **20**, R. 609):

$$\begin{matrix} C_6H_5NH \\ CH_3NH \end{matrix} + \begin{matrix} ROCO.CH_2 \\ COCH_3 \end{matrix} \xrightarrow[-ROH]{-H_2O} \begin{matrix} C_6H_5N{-}CO{-}CH \\ CH_3N{-}{-}{-}CCH_3 \end{matrix}.$$

In ähnlicher Weise wie das Antipyrin werden homologe 1-Phenyl-2-alkyl-5-pyrazolone aus dem Phenylmethylpyrazolon gewonnen: **2-Benzyl-** und **2-Aethyl-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon**, F. 119° und 73° (J. pr. Ch. [2] **55**, 153; A. **293**, 3 Anm.). Das Antipyrin und seine Homologen entstehen ferner auch durch Erhitzen der Halogenalkylate von 5-Alkoxypyrazolen (S. 773), sowie aus den Halogenalkylaten der 5-Chlorpyrazole (S. 772) mit Alkalilauge; so giebt das Jodmethylat des 1,5-Phenylchlorpyrazols mit Alkali das niedere Homologe des Antipyrins: **1-Phenyl-2-methyl-5-pyrazolon**, F. 117°, das auch aus 1-Phenyl-5-pyrazolon mit Jodmethyl entsteht (A. **320**, 28). Isomer mit dem Antipyrin sind das **1,2-Dimethyl-3-phenyl-5-pyrazolon**, F. 108°, und **1-Phenyl-2,4-dimethyl-5-pyrazolon**, F. 125°, die durch Methylirung des 1-Methyl-3-phenyl- bez. 1-Phenyl-4-methyl-5-pyrazolons gewonnen wurden (A. **352**, 175; B. **38**, 3275). **1,2,3-Trimethyl-5-pyrazolon** s. B. **43**, 2106.

Antipyrin ist eine starke einsäurige Base, leicht löslich in Wasser und Alkohol, aus Aether oder Toluol krystallisirt es in glänzenden Blättchen. In der Heilkunde findet es als geschätztes Antipyreticum Anwendung; dem Antipyrin ähnlich wirkt dessen salicylsaures Salz, das **Salipyrin**, sowie das homologe **Tolypyrin** oder p-Tolyldimethylpyrazolon und ähnliche Substanzen.

Umsetzungen der Antipyrine: Das Antipyrin (und ebenso seine Homologen) giebt mit $POCl_3$ **Antipyrinchlorid** $C_{11}H_{12}N_2Cl_2$, F. 137°, das als *1-Phenyl-5-chlorpyrazol-2-chlormethylat* aufzufassen ist; die Chloratome, besonders das in 5-Stellung, sind sehr leicht beweglich: Alkali regenerirt Antipyrin, Alkalisulfhydrat oder Natriumthiosulfat giebt Thiopyrin (s. u.), NH_3 und Amine geben Iminopyrine. Diese Verbindungen sind sämmtlich wie die Antipyrine selber starke Basen, welche im Gegensatz zu den anderen Pyrazol- und Pyrazolonderivaten mit Säuren sehr beständige Salze bilden. Die Salze fasst man daher übereinstimmend als quartäre Ammoniumsalze auf, entsprechend den Formeln:

```
 Cl                       Cl                       Cl
CH3>N.N(C6H5).COH        CH3>N.N(C6H5).CSH        CH3>N.N(C6H5).CNH2
   ||          ||           ||          ||           ||          ||     ,
 CH3C-----------CH        CH3C-----------CH        CH3C-----------CH
```

also als Halogenalkylate von 5-Oxy-, 5-Sulfhydro- und 5-Aminopyrazolen. Die Beziehungen dieser Salze zu ihren Basen beruhen demnach auf einer Anlagerung oder Abspaltung von Säuren in 2,5-Stellung des Pyrazolkerns und es sind daher für die freien Basen von A. Michaelis auch die folgenden Formeln in Betracht gezogen worden (A. **320**, 1; **328**, 78; **331**, 197; **339**, 117; B. **36**, 3271):

```
CH3.C = (CH3)N          CH3.C = (CH3)N          CH3.C = (CH3)N
 |     O<  >NC6H5        |     S<  >NC6H5        |    HN<  >NC6H5
CH=========C            CH=========C            CH=========C
   Antipyrin               Thiopyrin               Iminopyrin
```

Es ist von diesem Gesichtspunkte aus bemerkenswert, dass die aus Antipyrinchlorid mit p-Toluidin und aus Tolypyrinchlorid mit Anilin entstehenden Verbindungen nicht identisch sind (A. **339**, 130; vgl. a. A. **352**, 154).

Wie das Antipyrin und seine Homologen verhalten sich alle 1,2-dialkylirten Pyrazolone (vgl. A. **352**, 175; **354**, 55; B. **43**, 2106).

Thiopyrine: **1-Phenyl-2-methylthiopyrazol** $C_3H_2SN_2(CH_3)(C_6H_5)$, F. 162°, aus 1-Phenyl-5-chlorpyrazol-2-jodmethylat mit KSH. **1-Phenyl-2,3-dimethylthiopyrazol**, *Thiopyrin* $(CH_3)C_3HSN_2.(CH_3)(C_6H_5)$, F. 166°, aus Anti-

pyrinchlorid mit KSH oder $Na_2S_2O_3$ in wässriger Lösung, wirkt physiologisch wie Antipyrin. 1-**Phenyl-2-aethylthiopyrazol**, F. 171°, 1-**Phenyl-2,3,4-trimethylthiopyrazol**, F. 129°, u. a. m. Durch mehrmaliges Destilliren oder durch Erhitzen ihrer Halogenalkylate werden die Thiopyrine unter Wanderung der Alkylgruppe von N- an das S-Atom umgewandelt in Pseudothiopyrine oder Pyrazolalkylsulfide z. B. $CH_3C:N.N(C_6H_5).C(SCH_3):CH$. Thiopyrine und Pseudothiopyrine unterscheiden sich durch ihr Verhalten bei der Oxydation: erstere geben Trioxyde, *innere Salze von Sulfonsäuren*, z. B. $CH_3C:\dot{N}(CH_3).NC_6H_5.\dot{C}:CH$ (O——SO₂ bridge), letztere Dioxyde, *Sulfone*, z. B. $CH_3C:N.N(C_6H_5).C(SO_2CH_3):CH$.

Iminopyrine: 1-**Phenyl-2,3-dimethyl-iminopyrazol**, *Iminopyrin* $C_3H_2N_3(C_6H_5)(CH_3)_2$, F. 63°, aus Antipyrinchlorid durch Erhitzen mit wässrigem NH_3 oder Ammoncarbonat unter Druck; sein Chlorhydrat zerfällt beim Erhitzen in CH_3Cl und 1,3-Phenylmethyl-5-amidopyrazol, das sich mit Jodmethyl wieder zum Iminopyrinjodhydrat vereinigt. **Anilinopyrin**, F. 59°, aus Antipyrinchlorid und Anilin, wird durch Erhitzen seines Jodmethylats in 1,3-**Phenylmethyl-5-methylanilino-pyrazol** umgewandelt; **Phenylhydrazinopyrin** s. B. **42**, 2765; weitere Iminopyrine s. B. **36**, 3279 u. a. O.

Wie Säuren, so addiren sich auch Jodalkyle in 2,5-Stellung an das Antipyrin unter Bildung von Jodmethylaten der 5-Alkoxypyrazole (S. 773); bei höherer Temperatur entsteht jedoch aus Antipyrin und Jodmethyl: 1-**Phenyl-2,3,4-trimethylpyrazolon**, *Methylantipyrin*, F. 82°, und weiterhin unter Umlagerung 1-**Phenyl-3,3,4-trimethylpyrazolon**, F. 56° (A. **293**, 1).

4-**Nitrosoantipyrin** $(C_{11}H_{11}ON_2).NO$, aus Antipyrin mit salpetriger Säure, giebt durch Reduction mit Zink und Essigsäure: 4-**Amidoantipyrin**, F. 109°, dessen leicht entstehende Diazoverbindungen Farbstoffe liefern (A. **293**, 58); durch Methyliren erhält man aus dem Amidoantipyrin das **Dimethylamidoantipyrin** $(C_{11}H_{11}ON_2)N(CH_3)_2$, F. 108°, das sog. *Pyramidon* (C. 1897 I, 1006; 1900 II, 613); dieses wird im Organismus grösstenteils in Antipyrylharnstoff und in Rubazonsäure (s. oben) umgewandelt (B. **35**, 2891). 4-**Oxyantipyrin**, F. 182°, entsteht durch Methyliren von 4-Oxy-1-phenyl-3-methylpyrazolon (S. 779), hat ausgeprägten Phenolcharakter (A. **293**, 49).

Spaltungen: Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 130° wird Antipyrin unter Bildung von *Phenylmethylhydrazin* gespalten (S. 770 und B. **39**, 3265). Erhitzt man (1) Nitrosoantipyrin mit Phenylhydrazin, so entsteht das *Phenylhydrazon* des *Isonitrosoacetessigsäurephenylmethylhydrazids* (A. **328**, 62). Erhitzt man Antipyrin (2) mit Toluol und Natrium im CO_2-Strom, so entsteht β-*Methylaminocrotonsäureanilid* (B. **25**, 769):

$$(1)\ CH_3\dot{N}.N(C_6H_5).CO.C(NO):\dot{C}CH_3 \rightarrow CH_3NH.N(C_6H_5).CO.C(NOH).C(N_2HC_6H_5)CH_3$$

$$(2)\ C_6H_5\dot{N}.CO.CH:C(CH_3).\dot{N}CH_3 \longrightarrow C_6H_5NH.CO.CH:C(CH_3).NHCH_3.$$

3-**Pyrazolone** (vgl. S. 777) entstehen 1. durch Einwirkung von PCl_3 auf ein Gemisch von β-Ketonsäureestern mit Acetyl- oder Benzoylphenylhydrazin, wobei als Zwischenproducte die Phenylhydrazide der β-Ketonsäuren anzunehmen sind (A. **338**, 269):

$$\begin{array}{l} CH_3CO.CH_2.CO \\ C_6H_5NH\text{——}\dot{N}H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3C:CH.CO \\ C_6H_5\dot{N}\text{——}\dot{N}H \end{array}.$$

2. Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf β-Oxalkylacrylsäureester (C. 1906 II. 434).

3. Durch Oxydation der entsprechenden 3-Pyrazolidone.

Verhalten. Die 3-Pyrazolone gleichen in ihrem Verhalten den 5-Pyrazolonen; sie besitzen wie diese gleichzeitig sauren und basischen Character. Durch $POCl_3$ werden sie in 3-Chlorpyrazole übergeführt; mit Diazobenzolsalzen bilden sie Azofarbstoffe (A. **338**, 228), mit N_2O_3 grün gefärbte 4-Nitrosoverbindungen, die durch Oxydation in stark saure 4-Nitropyrazolone, durch Reduction in beständige, nicht oxydable 4-Amidopyrazolone übergehen. Beim Kochen mit Eisenchlorid geben sie keine dem Pyrazolblau ähnliche Farbstoffe. Die Schmelzpunkte der 3-Pyrazolone liegen durchweg höher, als die der entsprechenden 5-Pyrazolone.

1-**Phenyl-3-pyrazolon** $CH{:}CH.CO.NH.NC_6H_5$, F. 155°, entsteht aus der 1-Phenyl-3-pyrazolon-4-carbonsäure durch Erhitzen, aus 1-Phenyl-3-pyrazolidon durch Oxydation mit Eisenchlorid, sowie aus n-Phenylpyrazolin durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Brom und Kalilauge (B. **29**, 519; **40**, 1020).

1,5-**Diphenyl-3-pyrazolon** $C_6H_5C{:}CH.CO.NH.NC_6H_5$, F. 252°, nach Methode 1., 2. und 3., sowie durch Destillation von Zimmtsäurephenylhydrazid (B. **20**, 1107; A. **358**, 159). 1-**Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon** $CH_3C{:}CH.CO.NH.NC_6H_5$, F. 167°, nach Methode 1. und 3.; durch Methylirung giebt es das mit dem Antipyrin isomere *giftige* 3-**Antipyrin**, 1,2,5-**Phenyldimethylpyrazolon** $CH_3C{:}CH.CO.N(CH_3)NC_6H_5$, F. 119° (B. **25**, R. 367; **28**, 629); dasselbe verhält sich chemisch dem Antipyrin völlig analog: mit $POCl_3$ giebt es 3-**Antipyrinchlorid**, 1,5-*Phenylmethyl-3-chlorpyrazolchlormethylat*, aus dem durch Umsetzung mit Ammoniak 3-**Iminopyrin**, mit Kaliumsulfhydrat 3-**Thiopyrin**, mit Kaliumhydroselenid 3-**Selenopyrin** erhalten werden (B. **36**, 3290; A. **338**, 290). 1-**Phenyl-4-methyl-3-pyrazolon** $CH{:}C(CH_3).CO.NH.NC_6H_5$, F. 210°, entsteht neben dem 1-Phenyl-4-methyl-5-pyrazolon (S. 779) aus Brommethacrylsäureester und Phenylhydrazin (B. **38**, 3273).

1,3-**Phenylmethyl-5-pyrazolon-4-aldehyd** $C_6H_5N.N{:}C(CH_3).CH(CHO).CO$, F. 174°, entsteht aus dem Condensationsproduct von Methylphenylpyrazolon mit Isatin-α-anil durch Spaltung mit Natronlauge (vgl. S. 755 u. M. **31**, 73).

Pyrazoloncarbonsäuren: Ihre Ester entstehen aus den Hydrazonen von β-Keto- oder Aldehydodicarbonsäureestern; die Säuren zerfallen leicht in CO_2 und Pyrazolone.

5-**Pyrazolon-3-carbonsäure** $CO{-}CH_2{-}C(COOH){=}N{-}NH$, Zers. 250°, der Methylester, F. 227°, aus Oxalessigsäuremethylester, Chlorfumarsäureester (B. **29**, R. 860) oder Acetylendicarbonsäureester mit Hydrazin (B. **25**, 3442; **26**, 1722); die Säure liefert durch CO_2-Abspaltung 5-Pyrazolon (S. 778), mit salpetriger Säure giebt sie eine Isonitrosoverbindung, F. 201°, die mit Hydrazinhydrat behandelt, in das Hydrazid der Hydrazipyrazoloncarbonsäure übergeht. Das Anhydrid dieser Säure (I), Zers. 126°, stellt einen symmetrischen dicyclischen Kern dar, den man auch als Dilactazam des Dioxobernsteinsäureosazons auffassen kann (B. **26**, 2057); vgl. hiermit das aus 1,3-Phenylmethyl-4-benzoyl-5-chlorpyrazol mit Hydrazin gewonnene Diphenylmethylbipyrazol (II) (B. **36**, 523), sowie das aus 4-Dimethylamidoazoantipyrin beim Erhitzen und Abspaltung von Dimethylamin entstehende Phenylmethylpyrazopyrazolon (III) (B. **41**, 3849):

(I) N=C.CO.NH / NH.CO.C=N — (II) C_6H_5.N—C—NH / N:C(CH_3).C.C(C_6H_5):N — (III) CH_3N—C=CH. / C_6H_5N.CO.C:N.NH

5-**Pyrazolon-4-carbonsäure** CO—CH(COOH)—CH=N—NH, der Aethylester, F. 181°, entsteht aus Dicarboxyglutaconsäureester $(CO_2R)_2CH.CH:C(CO_2R)_2$ mit Hydrazinhydrat neben Malonylhydrazid, ferner aus Aethoxymethylenmalonsäureester mit Hydrazin (B. **28**, 1053); die Säure giebt ebenfalls leicht durch CO_2-Abspaltung 5-Pyrazolon (S. 778) (B. **28**, 988).

5-**Pyrazolon-3-essigester** $(C_2H_5OCOCH_2)C_3H_3ON_2$, F. 190°, aus Acetondicarbonsäureester mit Hydrazin (J. pr. Ch. [2] **64**, 334). —

Isomer mit den 5-Pyrazoloncarbonsäuren ist die 4-**Oxypyrazol-3-carbonsäure**, F. 205°, aus Diazotetronsulfonsäure (Bd. I) durch Erwärmen mit Natronlauge gewonnen (A. **313**, 6):

O—CO / CH_2.C(OH):CH.N:NSO_3H ⟶ HOCO / CH:C(OH).C:N.NH

sie giebt beim Erhitzen 4-Oxypyrazol (S. 773).

1-**Phenyl-5-pyrazolon-4-carbonsäure** CO—CH(COOH)—CH=N—NC_6H_5, F. 93° u. Zers., ihr Aethylester, F. 118°, entsteht aus Dicarboxylglutaconsäureester mit Phenylhydrazin, sowie aus Aethoxymethylenmalonsäureester und Phenylhydrazin. Die isomere 1-**Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure**, F. 181°, entsteht in Form ihres Esters aus Oxalessigester und Phenylhydrazin. Beide Phenylpyrazoloncarbonsäuren geben dasselbe Phenylpyrazolon (S. 778) (B. **28**, 41). 1-**Phenyl-3-pyrazolon-4-carbonsäure** CH:C(COOH).CO.NH.NC_6H_5, F. 216° u. Zers., entsteht in Form ihres Esters durch Einwirkung von PCl_3 auf ein Gemisch von Aethoxymethylenmalonester und Acetylphenylhydrazin (B. **40**, 1020). 1-**Phenyl-4-oxypyrazol-3-carbonsäure**, F. 154°, aus dem Phenylhydrazon des γ-Bromacetessigesters, giebt durch CO_2-Abspaltung 1-Phenyl-4-oxypyrazol (S. 773).

Pyrazolonazofarbstoffe: Die beim Phenylmethylpyrazolon (S. 782) erwähnte Combinationsfähigkeit mit Diazoniumsalzen ist eine allgemeine Eigenschaft der 5-Pyrazolone, welche in 4-Stellung nicht substituirt sind. Ausser durch directe Kuppelung der fertigen Pyrazolone mit Diazoniumsalzen lassen sich Pyrazolonazofarbstoffe auch derart gewinnen, dass man zunächst aus β-Ketonsäureestern und Diazoniumsalzen Benzolazo-β-ketonsäureester (vgl. Benzolazoacetessigester) darstellt, und diese durch Einwirkung von Hydrazinen in Pyrazolonazoverbindungen überführt (B. **31**, 467). Die Pyrazolonfarbstoffe sind als echte Azoderivate der 5-Oxypyrazole aufzufassen (A. **378**, 218). Sie sind z. T. wichtige Farbstoffe (vgl. C. 1901 I, 486; 1902 II, 918 u. a. O.)[1]. Zu ihnen gehört besonders der wertvolle gelbe Farbstoff Tartrazin.

Aus den Dioxobernsteinsäureesterosazonen (s. Bd. I) entstehen die Ester der 1-**Phenyl-4-benzolazo-5-oxypyrazol-3-carbonsäure** (1), rot, F. 154°; sie ist der Stammkörper des **Tartrazins** (2), dessen Hauptbestandteil das Trinatriumsalz der sog. **Tartrazinsäure** oder 1,p-**Sulfoxyphenyl-4,p-sulfoxybenzolazo-5-oxypyrazol-3-carbonsäure** ist:

(1) NC_6H_5 / N COH / CO_2HC—CN:N.C_6H_5 — (2) $NC_6H_4[4]SO_3Na$. / N COH / CO_2Na.C—CN:N$C_6H_4[4]SO_3Na$.

[1]) G. Cohn, Die Pyrazolonfarbstoffe, Stuttgart 1910.

Letztere Säure entsteht auch aus 1,p-**Sulfoxyphenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure** (*Tartrazinogensäure*) und dem Diazid der Sulfanilsäure, wodurch ihre Constitution bewiesen wird; durch Reduction des Tartrazins mit Zinkstaub und Wasser erhält man *Aminotartrazinogensäure* $C_3N_2HO(NH_2)(C_6H_4.SO_3H)(CO_2H)$ (A. **294**, 219; **299**, 100; **306**, 1).

Pyrazolidine.

Die Derivate des Tetrahydropyrazols, die Pyrazolidine, gehen z. T. leicht in Pyrazolinderivate über, haben daher reducirende Eigenschaften. Das einfachste Pyrazolidin ist noch nicht bekannt:

n-Phenylpyrazolidin $\begin{matrix} NH \text{———} NC_6H_5 \\ \dot{C}H_2.CH_2.\dot{C}H_2 \end{matrix}$, Oel, Kp.$_{20}$ 160°, entsteht aus Trimethylenbromid mit Natriumphenylhydrazin (B. **26**, R. 402). Es geht schon durch den Luftsauerstoff in Phenylpyrazolin über; mit Jodmethyl und Alkali bildet es **1-Phenyl-2-methylpyrazolidin**, Kp.$_{90}$ 175—180°. Durch Reduction des entsprechenden Pyrazolidons entsteht **1-Phenyl-3-methylpyrazolidin** (B. **26**, 107). **1,3,5-Triphenyl-2-methylpyrazolidin**, F. 110°, entsteht durch Reduction von Triphenyl-pyrazoljodmethylat mit Natrium und Alkohol.

3,5-Dimethylpyrazolidin $(CH_3)_2C_3H_5{:}N_2H_2$, Kp. 141—143°, entsteht neben 1,3-Diaminopentan durch electrolytische Reduction von Acetylacetondioxim $CH_3C(NOH)CH_2C(NOH)CH_3$ (B. **36**, 219); diese Reaction erinnert an die Bildung der Pinakone bei Reduction der Ketone.

Pyrazolidincarbonsäuren sind durch Reduction von Pyrazolincarbonsäuren erhalten worden (B. **26**, R. 282); sie sind beständiger als diese; **4-Phenylpyrazolidin-3,5-dicarbonsäure**, F. 220° (B. **36**, 3779).

Ketonderivate der Pyrazolidine: 1. **Pyrazolidone** entstehen aus β-Halogenfettsäuren oder α,β-Olefincarbonsäuren mit Hydrazinen. Bei Anwendung von Phenylhydrazin ist ein zweifacher Verlauf der Reaction möglich, je nachdem sich die primäre oder die secundäre Amingruppe des Hydrazins mit der Carboxylgruppe der betreffenden Säure umsetzt:

$$1.\quad CH_3CH{:}CHCOOH \xrightarrow{NH_2.NHC_6H_5} \begin{matrix} CH_3CH.CH_2.CO \\ \dot{N}H \text{———} \dot{N}C_6H_5 \end{matrix} \quad \text{1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon}$$

$$2.\quad CH_3CHBr.CH_2COOH \xrightarrow{NH_2.NHC_6H_5} \begin{matrix} CH_3CH.CH_2.CO \\ C_6H_5\dot{N} \text{———} \dot{N}H \end{matrix} \quad \text{1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolidon.}$$

Die so entstehenden Isomeren unterscheiden sich dadurch, dass die 1-Phenyl-5-pyrazolidone nur basische, die 1-Phenyl-3-pyrazolidone dagegen auch saure Eigenschaften besitzen; durch Oxydation geben die Pyrazolidone leicht Pyrazolone, durch Reduction mit Natrium und Alkohol zum Teil Pyrazolidine (s. o.).

Pyrazolidon $\overline{CO.CH_2.CH_2.NH.NH}$, Kp. 133—135°, aus Acrylsäure und Hydrazin, ist lediglich Base, durch Oxydation bildet es leicht Pyrazolon (J. pr. Ch. [2] **51**, 73). **1-Phenyl-5-pyrazolidon**, F. 78°, entsteht aus β-Halogenpropionsäuren mittelst Natriumformylphenylhydrazin oder aus Acrylsäure mit Phenylhydrazin in Toluollösung (B. **28**, 626), ist nur Base und giebt durch Oxydation 1-Phenyl-5-pyrazolon, F. 118° (S. 778); das isomere **1-Phenyl-3-pyrazolidon** $\overline{CH_2.CH_2CO.NH.NC_6H_5}$, F. 119—121°, aus β-Halogenpropionsäuren mit freiem Phenylhydrazin, sowie aus as. β-Phenylhydrazidopropionsäureester (S. 159) gewonnen (B. **24**, R. 234), besitzt auch saure Eigenschaften und liefert durch Oxydation das 1-Phenyl-3-pyrazolon,

(B. 29, 517). — 1-**Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon**, F. 84°, Kp. 321°, aus Crotonsäure und Phenylhydrazin oder sym. β-Phenylhydrazidobuttersäure (B. 27, R. 687), Base, giebt leicht 1,3-Phenylmethyl-5-pyrazolon; durch Methylirung liefert es 1,2,3-**Phenylmethylpyrazolidon**, *Hydroantipyrin*, F. 146°, das sich nicht durch Oxydation in Antipyrin überführen lässt (B. 26, 103). 1-**Phenyl-5-methyl-3-pyrazolidon**, F. 128°, aus as. β-Phenyl-5-hydrazidobuttersäure, hat auch saure Eigenschaften; durch Oxydation entsteht 1,5-Phenylmethyl-3-pyrazolon (S. 782). 1,5,5,3- und 1,3,3,5-**Phenyldimethylpyrazolidon**, F. 110° und 75°, entstehen aus Chlorisovaleriansäure und aus Dimethylacrylsäure mit Phenylhydrazin; die 1,5,5,3-Säure wird durch Kochen mit Barytwasser zu Phenylazoisovaleriansäure $C_6H_5N{:}N.C(CH_3)_2CH_2$ COOH gespalten (C. 1897 II, 1100; A. 292, 284). 1,5-**Diphenyl-4-oxy-3-pyrazolidon** $C_6H_5\overline{N.NH.CO.CH(OH).C}HC_6H_5$, F. 173°, entsteht durch Erhitzen von phenylglycidsaurem Natrium (S. 372) mit Phenylhydrazin. Beim Erhitzen für sich oder mit $ZnCl_2$ geht es unter Abspaltung von H_2O in 1,5-Diphenyl-3-pyrazolon (S. 782) über (C. 1905 I, 173).

2. Diketopyrazolidine sind die cyclischen Hydrazide der Malonsäuren: 3,5-**Diketopyrazolidin**, *Malonylhydrazin* $\overline{CO.CH_2.CO.NH.N}H$, Oel, aus Malonestersäure mit Hydrazin (B. 28, R. 159); 1-**Phenyl-3,5-diketopyrazolidin**, *Malonylphenylhydrazin*, F. 192°, aus Malonestersäurephenylhydrazid (B. 25, 1506), aus Malonsäureester, Phenylhydrazin und Natriumaethylat (B. 39, 2282), oder durch Einwirkung von PCl_3 auf ein Gemisch von Malonsäure und Acetylphenylhydrazin (B. 40, 3568) gewonnen, ist wahrscheinlich als Phenyloxypyrazolon aufzufassen; mit $POCl_3$ liefert es bei gelinder Temperatur 1-Phenyl-3-chlorpyrazolon, F. 144°, und erst bei 130°: Phenyldichlorpyrazol (S. 772; B. 31, 3003). 1-**Phenyl-4,4-dimethyl-3,5-diketopyrazolidin**, F. 176°, aus Dimethylmalonsäure, Acetylphenylhydrazin und PCl_3 (B. 41, 3865).

2. Indazole.

Wie den Pyrrolen die Benzopyrrole oder Indole, so entsprechen den Pyrazolen Benzopyrazole oder Indazole.

Es giebt zwei isomere Reihen von N-alkylirten Indazolen, die einen bilden sich durch Einwirkung von Jodalkylen auf Indazol und dessen Homologe; die anderen, Isindazole genannt, durch Synthese aus orthosubstituirten α-Alkylphenylhydrazinen, haben daher den Alkylrest an dem dem Benzolkern benachbarten N-Atom; folglich muss in den isomeren n-Alkylindazolen der Alkylrest an dem zweiten (β-) N-Atom stehen; diese beiden Gruppen von Benzopyrazolen leiten sich daher von den Formeln I und II ab; die Stammkörper selber sind vielleicht als desmotrop zu betrachten.

Eine dritte desmotrope Formel (III) lässt sich construiren durch »Ringazosubstitution« (vgl. S. 765) in dem *Indolenin*, der desmotropen Indolformel; von dieser Formel III leiten sich die Indiazonoxime (S. 786) und wahrscheinlich die Diazoindazole (S. 788) ab.

I. $C_6H_4\langle{}^{CH(\gamma)}_{N(\alpha)}\rangle NH(\beta)$ od. $C_6H_4\langle{}^{CH}_{N}\rangle NH$, Indazol

II. $C_6H_4\langle{}^{CH}_{NH}\rangle N$, [Isindazol]

III. $C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{N}\rangle N$ [Indiazen]

Indazole entstehen 1. aus den o-Hydrazinzimmtsäuren (S. 407) durch Erhitzen (E. **Fischer** u. **Tafel**, A. **227**, 303):

$$C_6H_4\langle{}^{CH=CH.COOH}_{NH-NH_2} \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{CH}_{N}\rangle NH (+ CH_3COOH)$$

o-Hydrazinzimmtsäure — Indazol.

Es ist bemerkenswert, dass sich bei dieser Reaction nicht ein lactamartiges Anhydrid der Hydrazinzimmtsäure bildet; dieses würde einen siebengliedrigen heterocyclischen Ring enthalten. Durch gelinde Oxydation von o-Hydrazinzimmtsäure bildet sich Indazolessigsäure (s. u.).

2. o-Hydrazinbenzoësäure giebt beim Erhitzen mit $POCl_3$ unter Druck γ-Chlorindazol, das durch Zink und Salzsäure zu Indazol reducirt wird (B. **35**, 2315):

$$C_6H_4\langle{}^{COOH}_{NHNH_2} \rightarrow \left[C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle NH\right] \rightarrow C_6H_4\langle{}^{CCl}_{N}\rangle NH \rightarrow C_6H_4\langle{}^{CH}_{N}\rangle NH.$$

3. Aus o-Hydrazinacetophenonen oder o-Hydrazinphenylglyoxylsäuren durch H_2O-Austritt:

$$C_6H_4\langle{}^{CO.COOH}_{NH.NH_2} \rightarrow C_6H_4\langle{}^{C-COOH}_{N}\rangle NH; \quad C_6H_4\langle{}^{COCH_3}_{NHNH_2} \rightarrow C_6H_4\langle{}^{C(CH_3)}_{N}\rangle NH.$$

4. Durch Reduction von o-Nitrobenzylanilinen (S. 246) entstehen n-Phenylindazole (B. **24**, 961; **27**, 2899):

$$C_6H_4\langle{}^{CH_2-NHC_6H_5}_{NO_2} \xrightarrow{H} C_6H_4\langle{}^{CH}_{N}\rangle NC_6H_5.$$

5a. Ferner entstehen Indazole durch geeignete Zersetzung von in Orthostellung methylirten Diazobenzolen (B. **26**, 2349; A. **305**, 289):

$$C_6H_4\langle{}^{CH_3}_{N_2OH} \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{CH}_{N}\rangle NH \longleftarrow C_6H_4\langle{}^{CH_3}_{N:N.NHC_7H_7}$$

o-Toluoldiazohydrat — Indazol — Toluol-o-diazotoluid.

Nach dieser Methode sind eine grössere Anzahl im Benzolkern substituirter Indazole gewonnen worden; das Diazohydrat aus o-Toluidin giebt beim Verkochen in saurer Lösung nur o-Kresol, in neutraler Lösung neben wenig Indazol γ-Toluolazoindazol; substituirte Benzolazoindazole entstehen hauptsächlich bei der Zersetzung o-methylirter Diazobenzole in stark alkalischer Lösung, indem die gebildeten Indazole mit noch unzersetzter Diazolösung kuppeln. Glatt reagiren unter Indazolbildung nur die Diazokörper aus nitrirten o-Methylanilinen, welche zum Teil schon beim Verkochen in mineralsaurer Lösung, zum Teil beim Behandeln in Eisessig die Indazole in guter Ausbeute liefern (B. **37**, 2556). Diazotirt man o-amidirte Benzaldoxime, so entstehen sog. **Indiazonoxime**, welche durch Wasser oder Alkali leicht zu o-Azidobenzaldehyden isomerisirt werden (B. **34**, 1309):

$$C_6H_4\langle{}^{CH:NOH}_{N_2OH} \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{C=NOH}_{N=N} \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{CHO}_{N_3}$$

o-Diazobenzaldoxim — Indiazonoxim, F. 160° — o-Azidobenzaldehyd.

5b. In recht glatter Reaction entstehen Indazole aus den Nitrosoverbindungen acylirter o-Methylaniline beim Erwärmen in Benzollösung (B. **41**, 660):

$$C_6H_4\langle{}^{CH_3}_{N(NO)COC_6H_5} \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{CH}_{N}\rangle NH + C_6H_5COOH.$$

Isindazole entstehen 1. aus o,α-Alkylhydrazinzimmtsäuren oder o,α-Alkylhydrazinacetophenonen:

$$C_6H_4\langle{}^{CH:CH.COOH}_{NR.NH_2} \rightarrow C_6H_4\langle{}^{CH}_{NR}\rangle N; \quad C_6H_4\langle{}^{CO.CH_3}_{NR.NH_2} \rightarrow C_6H_4\langle{}^{C(CH_3)}_{NR}\rangle N.$$

2. Aus o-Amido-aldoximen oder -ketoximen durch Einwirkung von Eisessig und Essigsäureanhydrid (B. **26**, 1903; **29**, 1261):

$$C_6H_4\langle{}^{CH:NOH}_{NH_2} \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} C_6H_4\langle{}^{CH=}_{N(COCH_3)}\rangle N.$$

3. Aus dem Phenylhydrazon des o,p-Dinitrophenylglyoxylsäureesters entsteht Nitroindazol-α-phenyl-γ-carbonsäureester (B. **22**, 319):

$$NO_2.C_6H_3\langle{}^{C(CO_2R):N}_{NO_2 \quad NHC_6H_5} + KOH = NO_2.C_6H_3\langle{}^{C(CO_2R)}_{N(C_6H_5)}\rangle N + NO_2K + H_2O.$$

Eigenschaften: Indazole sind meist krystallinische, schwach basische Substanzen; die Bz-Nitroindazole bilden auch mit Metallen Salze (B. **37**, 2570). Gegen Oxydationsmittel sind sie ziemlich beständig; β-Phenylindazol wird durch Chromsäure zu Azobenzolcarbonsäure gespalten. Hydroproducte bilden sich nur schwierig. Die freie Imidgruppe ist leicht alkylirbar und acylirbar; mit Diazobenzolen kuppelt Indazol und die Bz-substituirten Indazole zu Benzolazoindazolen; mit Benzaldehyd zu Benzylidenbisindazol $C_6H_5CH(C_7H_5N_2)_2$. Die Isindazole gleichen im Allgemeinen den Indazolen. Die Substituenten des Pyrazolrings werden, von dem am Benzolkern stehenden Stickstoff ausgehend, mit Iz- α-, β-, γ-, die des Benzolrings mit Bz- 1-, 2-, 3-, 4- bezeichnet.

Indazol $C_7H_6N_2$, F. 146°, Kp. 270°, entsteht aus seiner Carbonsäure (S. 788), aus o-Hydrazinzimmtsäure, aus Chlorindazol, aus Benzoyl-o-tolylnitrosamin, aus o-Diazotoluolchlorid mit Natronlauge (S. 786), sowie auch durch Diazotiren von o-Amidobenzaldehyd (B. **25**, 1754). **β-Oxyindazol** $C_6H_4\{{}^{N-}_{CH}\rangle NOH$, F. 139°, starke Säure, aus o-Azidobenzaldoxim (S. 258) durch Kochen mit Natronlauge, wird durch Zink und Salzsäure zu Indazol reducirt (B. **35**, 1891), **β-Benzylindazol** $C_7H_5N_2.CH_2C_6H_5$, F. 73°, aus γ-Chlor-β-benzylindazol durch Reduction (B. **35**, 2318). Mit NO_2Na giebt Indazol Nitrosoindazol $C_7H_5N_2.NO$, F. 74°.

Bz-1-**Methyl-**, -3-**Methyl-** und -1,3-**Dimethylindazol**, F. 138°, 115° und 134°, entstehen aus den Xylidinen und aus Mesidin nach Methode 5a und 5b (A. **305**, 308, 363; B. **41**, 666). **γ-Methylindazol** $C_7H_4(CH_3)N_2$, F. 113°, Kp. 281°, aus o-Hydrazinacetophenon, giebt mit Acetylchlorid β-Acetyl-γ-methylindazol $C_7H_4(CH_3)N_2.COCH_3$, F. 72° (B. **24**, 2380), mit Jodmethyl: **β,γ-Dimethylindazol** $C_7H_5(CH_3)N_2.CH_3$, F. 80°. **β-Phenylindazol** $C_7H_5N_2.C_6H_5$, F. 84°, Kp. 345°, aus Nitrobenzylanilin (S. 786); entsteht auch aus Benzolazo-o-benzylalkohol $C_6H_4\{{}^{N:NC_6H_5}_{CH_2.OH}$ durch Erhitzen; ähnlich giebt o-Azobenzylmethylaether: $(C_7H_5N_2)C_6H_4CH_2OCH_3$, o-Hydrazobenzaldehydacetal: $(C_7H_5N_2)C_6H_4CHO$ (C. 1904 I, 176; II, 661). β-Phenylindazol wird durch CrO_3 zu Azobenzolcarbonsäure oxydirt; es liefert ein Jodmethylat, F. 188° (B. **24**, 3058; **27**, 48). **γ-Phenylindazol**, F. 108° (116°), entsteht aus o-Diazobenzophenon durch Reduction; bei Anwendung von Natriumsulfit entsteht dabei zunächst ein sauerstoffhaltiger Körper $C_{13}H_{10}N_2O$, F. 126°, welcher vielleicht ein **β-Oxy-γ-phenylindazol** ist und durch weitere Reduction das Phenylindazol liefert (B. **29**, 1265). Bz- 1-, 2-, 3- und 4-**Nitroindazol** $NO_2C_6H_3(CN_2H_2)$, F. 187°, 181°, 208° und 203°,

aus den Diazokörpern der Nitro-o-toluidine (s. o.). Von den 12 möglichen Bz-**Nitromethylindazolen** sind aus den Nitroxylidinen 11 dargestellt worden, ebenso verschiedene **Dinitro-methyl-**, **Nitro-dimethyl-** und **Dinitro-dimethyl-indazole.** Durch Reduction dieser Nitroindazole wurden Bz-**Amidoindazole** bereitet (B. **37**, 2556).

γ-Azo-, Amido- und Diazoindazole: γ-Azoderivate der Indazole entstehen durch Einwirkung alkalischer Diazolösungen auf die Indazole; sie bilden sich daher auch neben den Indazolen bei der Zersetzung der o-methylirten Diazoniumsalze mit Alkali (s. S. 786, Bildungsweise 5a): **Indazol-γ-azobenzol** $C_7H_5N_2(N{:}NC_6H_5)$, orangegelbe Nadeln, F. 191°; **Indazol-γ-azotoluol**, F. 211°, aus o-Diazotoluol, **Dimethylindazol-γ-azomesitylen**, F. 258°, aus Diazomesidin. **Nitroindazol-γ-azonitromethylbenzol** s. B. **37**, 2579.

Durch Reduction werden diese Azoverbindungen in Aniline und γ-Amidoindazole gespalten: **γ-Amidoindazol** $C_7H_5N_2(NH_2)$, F. 154°, entsteht auch aus o-Amidobenzonitril durch Diazotiren und darauffolgende Reduction, durch Umlagerung des zunächst gebildeten o-Cyanphenylhydrazins (B. **42**, 3716). Bz-3-**Methyl-** und -1,3-**Dimethyl-γ-amidoindazol**, F. 191° und 151°. — Mit salpetriger Säure liefern die Amidoindazole relativ beständige Diazohydrate: $C_7H_5N_2(N_2OH)$ etc., welche unter H_2O-Abspaltung in noch beständigere, eigentümliche innere Anhydride, sog. Indazoltriazolene (1) übergehen: **Indazoltriazolen**, *Diazoindazol* $C_7H_4N_4$, gelbe Nadeln, F. 106°; letztere kuppeln mit Phenolen und Naphtolen sehr leicht zu Oxyazofarbstoffen; mit den Halogenwasserstoffsäuren geben sie γ-Halogenindazole. — Durch Oxydation der Amidoindazole mit Wasserstoffsuperoxyd, Bichromat etc. in saurer Lösung entstehen unter intermediärer Ringspaltung Benzazimide (2) (s. d. und A. **305**, 289; B. **32**, 1773, 1797; **35**, 892):

$$(1)\ C_6H_4\left\langle\begin{matrix}\text{——}C{-}N\\ N{=}\dot{N}\quad\ddot{N}\end{matrix}\right.(?)\ \xleftarrow{N_2O_3}\ C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(NH_2)\\ \dot{N}\text{———}\end{matrix}\right\rangle NH\ \xrightarrow{H_2O_2}\ C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO{-}NH\\ N{=}\dot{N}\end{matrix}\right.\ (2).$$

In alkalischer Lösung werden die Amidoindazole bereits durch den Luftsauerstoff zu Azoindazolen oxydirt: **Azoindazol** $(C_7H_5N_2)N{:}N(C_7H_5N_2)$, dunkelrote Nadeln, F. 229° (B. **39**, 4276).

γ-Chlorindazol $C_7H_5ClN_2$, F. 148°, aus Diazoindazol (s. o.) mit Salzsäure, aus o-Hydrazinbenzoësäure beim Erhitzen mit $POCl_3$ unter Druck; das Cl-Atom ist sehr fest gebunden; durch Nitrosiren und Acetyliren entsteht β-Nitroso- und Acetylchlorindazol, F. 90° und 67°, mit Jodmethyl und Alkali β-Methylchlorindazol, Kp. 269°; β-Benzyl-γ-chlorindazol, F. 47°, aus sym. Benzylhydrazin-o-benzoësäurelactazam mit $POCl_3$ (B. **34**, 795; **35**, 2315).

γ-Oxy-β-phenylindazol $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(OH)\\ \dot{N}\text{——}\end{matrix}\right\rangle NC_6H_5$, F. 218°, entsteht aus dem Benzolazo-o-benzaldehydacetal $C_6H_5N{:}NC_6H_4CH(OCH_3)_2$ durch Verseifen mit verd. SO_4H_2 (C. 1907 I, 1575). **γ-Oxy-β-phenylindazolcarbonsäure** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(OH)\\ \dot{N}\text{——}\end{matrix}\right\rangle NC_6H_4[2]COOH$, F. 228°, erhält man in Form ihres Lactons, F. 295°, durch Einwirkung von $POCl_3$ auf o-Hydrazobenzoësäure (C. 1906 II, 611), sowie aus dem o,o'-Azoxybenzaldehyd durch Kochen mit Eisessig (B. **42**, 1706).

γ-Indazolcarbonsäure $C_7H_5N_2.COOH$, F. 295° u. Zers., entsteht aus o-Hydrazinphenylglyoxylsäure, die aus Isatinsäure (S. 375) gewonnen wird und somit den Uebergang von der Indol- zur Indazolgruppe bildet (B. **26**, 217); ihr Nitril, F. 140°, erhält man durch Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Amidobenzylcyanid (B. **43**, 2544); die Indazolcarbonsäure zer-

fällt beim Erhitzen in Indazol und CO_2. γ-**Indazolessigsäure** $C_7H_5N_2.CH_2CO_2H$, F. 169° u. Zers., entsteht durch gelinde Oxydation von o-Hydrazinzimmtsäure und giebt beim Erhitzen γ-Methylindazol und CO_2.

α,γ-Dimethylisindazol $C_6H_4\langle{}^{C(CH_3)}_{N(CH_3)}\rangle N$, F. 36°, wird durch Reduction von Nitroso-o-aethylamidoacetophenon erhalten; Iz-α-**Acetylisindazol** $C_7H_5N_2.COCH_3$, Iz-α,γ-**Acetylmethyl**- und **α,γ-Acetylphenylisindazol**, F. 130° und 185°, entstehen nach Bildungsweise 2 (S. 787) aus o-Amido-benzaldoxim, -acetophenonoxim und -benzophenonoxim und werden durch Alkali wieder zu diesen Oximen aufgespalten (B. **29**, 1255). **α-Aethyl-γ-isindazolessigsäure** $C_7H_4N_2(C_2H_5)(CH_2.COOH)$, F. 132°, aus Nitroso-o-aethylamidozimmtsäure.

Hydroindazolderivate: **β-Phenyldihydroindazol** $C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{NH}\rangle NC_6H_5$, F. 138°, wird durch Reduction von Phenylindazol mit Na und Alkohol, **Bz-Nitro-α-phenyldihydroindazol-γ-carbonsäure**, F. 235°, durch Reduction von Phenylnitroindazolcarbonsäure (A. **264**, 149) gewonnen.

Ferner entstehen wahrscheinlich als Benzo- und Naphtodihydropyrazole aufzufassende Producte durch Vereinigung von Chinonen mit Diazomethan: Aus Benzochinon und Diazomethan wird eine sehr beständige Substanz von wahrscheinlich folgender Formel: $N\langle{}^{CH}_{NH}\rangle C_6H_4O_2\langle{}^{CH}_{NH}\rangle N$ erhalten. α-Naphtochinon und Naphtazarin (S. 644) geben: $C_{10}H_6O_2\{{}^{CH}_{NH}\rangle N$ und $C_{10}H_4(OH)_2O_2\{{}^{CH}_{NH}\rangle N$; das Triacetylderivat des letzteren Körpers giebt durch Oxydation mit Salpetersäure *Pyrazol-4,5-dicarbonsäure* (S. 777). Aehnliche Producte erhält man auch aus Diazomethan mit Trinitrobenzol und Pikrinsäure (B. **32**, 2292; **33**, 627).

Indazolon oder *Benzopyrazolon* ist das innere Anhydrid oder Lactazam der o-Hydrazinbenzoësäure $C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle NH$ (S. 303) (A. **213**, 333; vgl. J. pr. Ch. [2] **69**, 94). **α-Phenylindazolon** $C_7H_5ON_2(C_6H_5)$, F. 209°, aus o-Aminobenzoylphenylhydrazid mit N_2O_3 (B. **32**, 782). **Nitro-Iz,β-phenylindazolon** aus Nitrophenylhydrazidobenzoëester (B. **30**, 1100).

Hierher gehören ferner die aus Cycloketon-β-carbonsäureestern, wie Ketopentamethylen- und Ketohexamethylen-2-carbonsäureester (S. 21, 455), Camphocarbonsäureester (S. 513), mit Phenylhydrazin entstehenden dicyclischen Pyrazolonderivate, wie:

$\begin{matrix}CH_2.CH_2.CH.CO\\ CH_2.CH_2.C{=}N\end{matrix}\rangle NC_6H_5$, $CH_2\langle\begin{matrix}CH_2.CH.CO\\ CH_2.C{=}N\end{matrix}\rangle NC_6H_5$, $C_8H_{14}\langle\begin{matrix}C.CO\\ C.N(C_6H_5)\end{matrix}\rangle NH$;

ähnlich entsteht aus Campheroxalester mit Phenylhydrazin Phenylcamphopyrazolcarbonester (vgl. B. **32**, 1987; C. 1897 II, 123; A. **317**, 27).

Benzodipyrazolone sind das **Hexahydrobenzodipyrazolon** $NH\langle{}^{CO}_{N=}\rangle C_6H_4\langle{}^{CO}_{N-}\rangle NH$, F. 257°, aus Succinylbernsteinsäureester und Hydrazin, und **Dicarbobenzobis-n-phenylpyrazolon** $(COOH)_2C_6\left({}^{-CO}_{-NH}\rangle NC_6H_5\right)_2$ aus Hydrochinontetracarbonsäureester und Phenylhydrazin (Am. Ch. J. **12**, 379).

3. Isoxazol- oder Furo[a]monazolgruppe: $\begin{matrix}\gamma CH{=}N\\ \beta CH{=}CH\alpha\end{matrix}\rangle O$.

Isoxazol ist das dem Pyrazol oder Pyrro[a]monazol entsprechende Azol des Furfurans: *Furo*[a]*monazol*. Gemäss der ähnlichen Structur haben die Isoxazole ähnliche Bildungsweisen wie die Pyrazole: wie

letztere aus den Hydrazonen von β-Diketoverbindungen, so entstehen 1. die Isoxazole aus den Monoximen von β-Diketonen und β-Ketonaldehyden oder Oxymethylenketonen durch Wasserabspaltung (Claisen, B. **24**, 3906):

$$\underset{\text{Benzoylacetophenonmonoxim}}{\begin{array}{l}C_6H_5.C{-}CH_2{-}CO.C_6H_5\\ \quad\;\|\\ \quad\;N{-}OH\end{array}} \longrightarrow \underset{\alpha,\gamma\text{-Diphenylisoxazol.}}{\begin{array}{l}C_6H_5C{-}CH{=}C.C_6H_5\\ \quad\;\|\qquad\quad\;|\\ \quad\;N{-}{-}{-}O\end{array}}$$

2. Isoxazol und α-Alkylisoxazole entstehen aus α-Acetylenaldehyden mit Hydroxylamin (B. **36**, 3665; **44**, 1161; C. 1904 II, 187):

$$\begin{array}{l}CHO\\ \dot{C}{\equiv}CH\end{array} + \begin{array}{l}NH_2\\ \dot{O}H\end{array} \longrightarrow \begin{array}{l}CH{:}N{-}\\ \dot{C}H{:}CH\end{array}\!\!>O; \quad \begin{array}{l}CH{=}NOH\\ \dot{C}{:}CC_6H_5\end{array} \longrightarrow \begin{array}{l}CH{=}N{-}{-}\\ CH{:}C(C_6H_5)\end{array}\!\!>O;$$

ebenso geben α-Acetylenketone mit Hydroxylamin α,γ-disubstituirte Isoxazole (C. 1904 I, 43; II, 710).

Ueber Bildung von Isoxazolen aus Nitroparaffinen durch Einwirkung von Alkali vgl. B. **24**, R. 767.

Eigenschaften: Die Isoxazole sind wie die Pyrazole schwache Basen. Während die α,γ-disubstituirten Isoxazole gegen Alkali sehr beständig sind, werden die Isoxazole mit freier γ-Stellung durch alkohol. Alkali schon in der Kälte zu β-Ketonitrilen umgelagert:

$$\underset{\text{Isoxazol}}{\overline{N{:}CH.CH{:}CH.O}} \rightarrow \underset{\text{Cyanacetaldehyd}}{N{:}C.CH_2.CHO}, \quad \underset{\alpha\text{-Phenylisoxazol}}{\overline{N{:}CH.CH{:}C(C_6H_5).O}} \rightarrow \underset{\text{Benzoylacetonitril;}}{N{:}C.CH_2.COC_6H_5}$$

Isoxazole mit besetzter γ-, aber freier α-Stellung werden beim Erwärmen mit alkohol. Kali in Carbonsäuren und Nitrile gespalten (B. **36**, 3672):

$$\overline{N{:}C(CH_3).CH{:}CH.O} \longrightarrow N{:}CCH_3 + CH_3.COOH.$$

Ueber Ringspaltungen durch Reduction s. B. **24**, 3912.

Isoxazol C_3H_3NO, Kp. 95°, D_{14} 1,0843, leicht bewegliche Flüssigkeit mit Pyridingeruch, giebt mit $PtCl_4$ und mit $CdCl_2$ krystallinische Verbindungen (B. **36**, 3665). α- und **γ-Methylisoxazol** $(CH_3)C_3H_2NO$, Kp. 122° und 118°, entstehen nebeneinander aus Oxymethylenaceton und NH_2OH; α-Methylisoxazol auch aus Tetrolaldehyd bez. dessen Acetal mit Hydroxylamin (B. **44**, 1161). Ringspaltungen s. oben. **α,β,γ-Trimethylisoxazol**, F. 3,5°, Kp. 248°, aus Methylacetylacetonoxim, sowie aus Nitroaethan durch Alkali (J. ch. Soc. **1891**, 410). **α-Phenylisoxazol**, F. 23°, Kp. 247°, entsteht aus Phenylpropiolaldoxim mit kalter Natronlauge und wird durch Natriumaethylatlösung in Phenacylcyanid umgelagert; es entsteht ferner neben dem isomeren **γ-Phenylisoxazol** aus Oxymethylenacetophenon mit NH_2OH (B. **36**, 3673). **α,γ-Phenylmethylisoxazol**, F. 68°, $Kp._{19}$ 125°, aus Benzoylaceton oder Phenylacetylacetylen (C. 1904 I, 43; daselbst **Homologe**) giebt beim Erhitzen mit alkohol. NH_3 3,5-Phenylmethylpyrazol (S. 771).

β-Nitroisoxazol $(NO_2)C_3H_2NO$, F. 46—47°, aus Nitromalondialdehyd (Bd. I) mit 1 Mol. Hydroxylamin, wird schon durch Wasser zum Cyannitroacetaldehyd aufgespalten (C. 1903 I, 958). **γ-Phenyl-β-nitroisoxazol** $(C_6H_5)(NO_2)C_3HNO$, F. 116°, entsteht aus Zimmtaldehyd mit nitrosen Gasen, wird durch alkohol. Kali gespalten unter Bildung von Benzonitril und Nitroessigester, giebt durch Reduction mit Al-amalgam **γ-Phenyl-β-aminoisoxazol**, $Kp._{12}$ 179° (A. **328**, 245). **γ-Nitro-α,γ-diphenyl-β-nitroisoxazol**, F. 199°, aus Benzalacetophenon mit N_2O_3 etc. (A. **328**, 224).

I s o x a z o l c a r b o n s ä u r e n: Ihre Ester entstehen aus den Oximen von Ketonoxalestern:

$$(CH_3)CO.CH_2.C(COOR):N.OH \longrightarrow (CH_3)\overline{C:CH.C(COOR):N.O}$$

Acetonoxalesteroxim — α-Methylisoxazol-γ-carbonsäureester.

α-Methylisoxazol-γ-carbonsäure $CH_3(C_3HNO)COOH$, F. 176°, und **γ-Methylisoxazol-α-carbonsäure**, F. 211°; ihre Ester entstehen nebeneinander aus Acetonoxalester und NH_2OH. Die freien Säuren können nicht in CO_2 und Isoxazole gespalten werden, sondern zersetzen sich vollkommen beim Erhitzen (B. **24**, 3908).

α-Methylisoxazol-β,γ-dicarbonsäure $CH_3(CNO)(COOH)_2$, F. 183° u. Zers., wird in Form des D i a e t h y l e s t e r s, F. 57°, durch Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Mono- oder Diacetbernsteinsäureester erhalten (B. **42**, 1869).

B i s i s o x a z o l e entstehen aus Oxalyldiketonen mit Hydroxylamin:

$$CH_3.CO.CH_2.CO.CO.CH_2.CO.CH_3 \longrightarrow \overline{O.N:C(CH_3).CH:C}-\overline{C:CH.C(CH_3):N.O}$$

Oxalyldiaceton — Bis-γ-methylisoxazol.

Als Zwischenproduct tritt dabei A c e t o n y l - γ - m e t h y l i s o x a z o l y l - k e t o n auf, das auch durch Condensation von γ-Methylisoxazol-α-carbonsäureester mit Aceton gewonnen wird (B. **24**, 3910).

Isoxazolone: Ketoderivate des hypothetischen Dihydroisoxazols oder Isoxazolins sind die Isoxazolone, welche den Pyrazolonen oder Lactazamen entsprechen und daher auch als *Lactazone* oder *Lactoxime* aufgefasst werden können; sie entstehen aus den Oximen der β-Ketonsäureester durch Alkoholabspaltung (B. **24**, 140; **30**, 1159; A. **269**, 33; C. 1909 II, 1461):

$$HO.N{=}C(CH_3).CH_2{-}COOR \longrightarrow \overline{O.N{=}C(CH_3){-}CH_2{-}CO}$$

Als Oxime von Isoxazolonderivaten werden auch eine Reihe von Substanzen betrachtet, welche aus Glyoxal, Methylglyoxal, Phenylglyoxal u. a. (bez. deren Oximen) bei der Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat erhalten wurden (vgl. B. **30**, 1287).

Aehnlich wie für die Pyrazolone (S. 777) können für die Isoxazolone verschiedene Formulirungen in Betracht kommen:

$$\text{I. } \begin{matrix} CH_2{-}CO \\ \dot{C}H{=}{=}N \end{matrix}\!\!>\!O \qquad \text{II. } \begin{matrix} CH{-}CO \\ \ddot{C}H{-}NH \end{matrix}\!\!>\!O \qquad \text{III. } \begin{matrix} CH{=}C(OH) \\ \dot{C}H{=}{=}{=}N \end{matrix}\!\!>\!O.$$

Die Isoxazolone haben ausgesprochen sauren Character; sie zersetzen Erdalkalicarbonate in der Kälte und bilden Salze nicht nur mit Metallen, sondern auch mit Ammoniak und primären Aminen. Die Zusammensetzung dieser Salze ist wechselnd (s. u.). Die aus den Silbersalzen mit JCH_3, oder aus den Isoxazolonen mit Diazomethan entstehenden Methylisoxazolone geben bei der Destillation mit Aetzkali Methylamin; sie scheinen daher die Methylgruppe am Stickstoff zu enthalten und sich von der obigen Formel II abzuleiten (A. **296**, 37; C. 1911 I, 1366).

γ-Methyl-α-isoxazolon $C_4H_5NO_2$, F. 170°, aus Acetessigesteroxim. B a - S a l z $(C_8H_7O_3N_2)_2Ba + 1^1/_2H_2O$; A m m o n i a k s a l z $(C_8H_7O_3N_2)NH_4$, M e t h y l - e s t e r $(C_8H_7O_3N_2)CH_3$ (A. **296**, 46). Durch Condensation von Acetessigesteroxim bei Gegenwart von Diazobenzolsalzen entsteht das P h e n y l h y d r a z o n des γ - M e t h y l - β - k e t o i s o x a z o l o n s $(C_4H_3NO_2){:}NNHC_6H_5$, F. 192°. Durch Condensation von Acetessigesteroxim bei Gegenwart von Ketonen oder Aldehyden entstehen Verbindungen wie: **Isopropyliden-** und **Benzylidenmethylisoxazolon** $(C_4H_3NO_2){:}C(CH_3)_2$, F. 121°, und $(C_4H_3NO_2){:}CHC_6H_5$, F. 141°

(B. **30**, 1337). **Isonitrosomethylisoxazolon** vgl. B. **28**, 2093; **30**, 1342. Als ein Abkömmling des bisher unbekannten einfachsten Isoxazolons ist die sog. **Metafulminursäure**, *Isonitrosoisoxazolonoxim* O.N:CH.C(:NOH).C:NOH, verpufft bei 106°, zu betrachten. Sie entsteht durch freiwillige Polymerisation der Knallsäure. Beim Erwärmen mit Wasser oder rascher durch Einwirkung von Alkalien wird sie in die Cyanisonitrosoacethydroxamsäure CN.C(:NOH).C(:NOH)OH umgelagert (B. **42**, 1346). **Amidoisonitrosoisoxazolon** $O.N:C(NH_2).C(:NOH).CO$, F. 160° u. Zers., s. A. **307**, 83.

γ-Phenyl-α-isoxazolon $C_9H_7NO_2$, F. 152°; Ag-Salz $C_9H_6NO_2Ag$, Anilinsalz $C_9H_7NO_2.NH_2C_6H_5$, F. 111°; Methylester $C_9H_6NO_2.CH_3$, F. 78°. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid und Alkali werden 2 alkaliunlösliche Benzoylester des Phenylisoxazolons, F. 161° und 115°, erhalten (B. **30**, 1614). Benzylidenphenylisoxazolon, F. 191° (C. 1908 I. 1702). **β,γ-Dimethylisoxazolon**, F. 124°, **γ,β-Methylaethylisoxazolon**, F. 50° (A. **296**, 56), **γ,β-Methylbenzylisoxazolon**, F. 106° (B. **30**, 1161). **γ-Phenyl-α-imidoisoxazolon** $O{-}N{=}C(C_6H_5){-}CH_2{-}C{:}(NH)$, F. 111°, entsteht aus Cyanacetophenon $C_6H_5.CO.CH_2.CN$ oder Benzoacetodinitril und Hydroxylamin (B. **27**, 1095; J. pr. Ch. [2] **47**, 124). **γ-Phenyl-α-benzoyl-β-isoxazolon** $O.N:C(C_6H_5).CO.CH.COC_6H_5$, F. 175°, entsteht aus Benzoylformoïn (S. 607) und Hydroxylamin (B. **25**, 3468; vgl. B. **30**, 1290).

α-Isoxazolon-β-carbonsäureester $O.N:CH.CH(CO_2C_2H_5)CO$ entsteht aus Aethoxymethylenmalonsäureester sowie aus Dicarboxyglutaconsäureester mit Hydroxylamin und liefert beim Erhitzen seines Silbersalzes mit Jodmethyl unter Verschiebung eines H-Atoms und der doppelten Bindung ein N-Methylderivat $O.N(CH_3).CH:C(CO_2C_2H_5)CO$ (A. **297**, 81; B. **30**, 1480).

4. Indoxazen- oder Benzisoxazolgruppe.

Indoxazene oder Benzisoxazole entstehen aus den Oximen von o-Halogen- oder o-Nitrobenzophenonen mit Alkali und aus o-Amidobenzophenon mit salpetriger Säure (S. 547 und B. **25**, 1498; **26**, 1657) (vgl. Bildungsweise 3 der Isindazole S. 787):

$$C_6H_4\begin{cases}C(C_6H_5){=}NOH\\NO_2\end{cases} + KOH = C_6H_4\begin{cases}C(C_6H_5)\\O\end{cases}\!\!>N + NO_2K + H_2O.$$

Das einfachste Indoxazen, welches sich aus o-Brom- oder o-Nitrobenzaldoxim bilden sollte, scheint nicht beständig zu sein, sondern sich sofort in Salicylnitril umzulagern (vgl. Isoxazole S. 790) (B. **26**, 1253). Als ein isomeres Benz-β,γ-isoxazol kann das Anthranil (S. 294) aufgefasst werden entsprechend den Formeln $C_6H_4\langle{}^{CH}_{N}\rangle O$ oder $C_6H_4\langle{}^{CH}_{N}\rangle O$; vgl. auch Benzisoxazolon $C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle O$ (S. 293).

Phenylindoxazen $C_{13}H_9NO_2$, F. 84°, Kp. 331—336°, liefert mit rauchender Salpetersäure ein Dinitroderivat. Durch Reduction mit Na und Alkohol wird es gespalten zu o-Phenobenzylamin $C_6H_4\langle{}^{CH(C_6H_5)NH_2}_{OH}$, mit HJ und Phosphor zu o-Benzoylphenol (B. **28**, R. 604; **29**, R. 350). Weitere Indoxazenderivate s. B. **27**, 1452; **28**, 1872, R. 290. **Phenyldihydrobenz-β,γ-iso-**

xazol $C_6H_4\langle{}^{CH-C_6H_5}_{NH}\rangle O$, F. 116°, entsteht durch Reduction von o-Nitrobenzophenon mit Al-amalgam (B. **39**, 2512).

Ueber **Camphoisoxazol** $C_8H_{14}\langle{}^{C-CH_3}_{C-O}\rangle N$ vgl. C. 1897 II, 123. **Anthronisoxazol** $\begin{matrix} C_6H_4.C{=\!=}N \\ CO-C_6H_3.O \end{matrix}$ und **Anthradiisoxazol** $\begin{matrix} O.C_6H_3.C{=\!=}N \\ N:C-C_6H_3.O \end{matrix}$ s. B. **43**, 3251.

Die folgenden Gruppen der b-Monazole des Pyrrols, Thiophens und Furfurans: die Glyoxaline, Thiazole und Oxazole, können auch als cyclische Amidin-, Imidoaether- und Thioimidoaether von Carbonsäuren aufgefasst werden, eine Beziehung, die sich in den Bildungsweisen dieser Körperklassen zu erkennen giebt. Durch Reduction können diese Verbindungen im allgemeinen nicht in hydrirte Basen übergeführt werden, sondern sie bleiben unverändert oder werden gespalten (vgl. B. **29**, 2381).

5. Glyoxaline, Imidazole oder **Pyrro[b]monazole:** $\begin{matrix} CH{=}CH \\ N{=\!=}CH \end{matrix}\rangle NH.$

Das Glyoxalin oder Imidazol ist metamer mit dem Pyrazol; es kann wie dieses als Ring-azosubstitutionsproduct des Pyrrols aufgefasst und demgemäss als *Pyrro*[b]*monazol* bezeichnet werden. Andrerseits kann man die Glyoxaline, ebenso wie die ringhomologen Pyrimidine (s. d.), als cyclische Amidine auffassen. Ein physiologisch wichtiges Derivat des Glyoxalins ist das Histidin (S. 797), ein weitverbreitetes Eiweissspaltungsproduct.

Geschichte: Entdeckt wurde das Glyoxalin von Debus 1856 als Einwirkungsproduct von NH_3 auf Glyoxal, eine Reaction, die Radziszewski 1882 aufklärte und auf andere Diketone ausdehnte. Die von Wallach 1876 aus Dialkyloximidchloriden dargestellten eigentümlichen Basen, *Oxaline*, erwiesen sich später ebenfalls als Glyoxaline. 1882 stellte Japp besonders auf Grund der Erkenntnis der Beziehungen zwischen Lophinen und Glyoxalinen, die heute allgemein angenommene Constitutionsformel für Glyoxalin auf, die durch neuere Synthesen von Wohl und Marckwaldt und von Bamberger bestätigt wurde.

Glyoxaline bilden sich 1. durch Condensation von Glyoxal und anderen o-Diketoverbindungen mit NH_3 und Aldehyden (B. **15**, 2706):

$$\begin{matrix} R.CO \\ | \\ R'.CO \end{matrix} + 2NH_3 + HOC.R'' = \begin{matrix} R.C-N \\ \| \\ R'.C-NH \end{matrix}\rangle C.R'' + 3H_2O.$$

Bei der Einwirkung von NH_3 auf Glyoxal allein bildet sich schon Glyoxalin, was auf teilweiser Spaltung des Glyoxals in Formaldehyd und Ameisensäure beruht.

Verwandt mit dieser Reaction ist auch die Bildung von Glyoxalinen aus 1,2-Diketonen und Aminen der Formel $RCH_2.NH_2$; aus Benzil mit Benzylamin entsteht *Triphenyl*-n-*benzylglyoxalin*, mit Aethylamin *Diphenyl*-μ-*methyl*-n-*aethylglyoxalin* (B. **28**, R. 302).

2. Aus Carbonsäureamidinen mit α-Halogenketonen oder α-Keton-

alkoholen (B. **34**, 637; **29**, R. 673); vgl. die Bildungsweisen der Oxazole und Thiazole (S. 803, 806):

$$C_6H_5C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}COC_6H_5 \\ CH_2Br\end{matrix} \longrightarrow C_6H_5C\begin{matrix}\diagup N—CC_6H_5 \\ \diagdown NH—\ddot{C}H\end{matrix}.$$

Analog erhält man aus den durch Umsetzung von α-Aminoacetalen oder α-Aminoketonen mit Rhodanwasserstoffsäure entstehenden Acetalyl- und Acetonylthioharnstoffen und ähnlichen Körpern durch innere Condensation Mercaptane von Glyoxalinen, die durch Oxydation unter Abspaltung von SO_4H_2 Glyoxaline liefern (B. **22**, 1353; **25**, 2354; **26**, 2204; **31**, 1220):

$$\begin{matrix}CH_3CO \\ | \\ CH_2—NH_2\end{matrix} + N\equiv C.SH \rightarrow \begin{matrix}CH_3CO & HN \\ | & \\ CH_2—NH & \end{matrix}\!\!>C.SH \rightarrow \begin{matrix}CH_3C—N \\ \| \\ CH—NH\end{matrix}\!\!>C.SH \rightarrow \begin{matrix}CH_3C—N \\ \| \\ CH—NH\end{matrix}\!\!>CH.$$

3. Aus Alkylimidchloriden der Oxalsäure entstehen in eigentümlicher Reaction Chlorsubstitutionsproducte von Glyoxalinen, die durch Reduction Glyoxaline geben (A. **214**, 278):

$$\text{Dimethyl-oximidchlorid}\ \begin{matrix}CCl=NCH_3 \\ | \\ CCl=NCH_3\end{matrix} \xrightarrow{-HCl} \begin{matrix}CCl—N\diagup CH_3 \\ \| \\ CH—N\end{matrix}\!\!\geqslant CH\ \ \beta\text{-Chlor-n-methyl-glyoxalin.}$$

4. Hydrobenzamid (S. 252) und ähnlich zusammengesetzte aromatische Aminderivate lagern sich beim Erhitzen in Triaryldihydroglyoxaline um, die leicht unter Abspaltung von 2H Triarylglyoxaline liefern:

$$\begin{matrix}C_6H_5.CH=N \\ C_6H_5.CH=N\end{matrix}\!\!>CHC_6H_5 \rightarrow \begin{matrix}C_6H_5.CH—NH \\ | \\ C_6H_5.CH—N\end{matrix}\!\!\geqslant CC_6H_5 \rightarrow \begin{matrix}C_6H_5.C—CH \\ \| \\ C_6H_5.C—N\end{matrix}\!\!\geqslant C.C_6H_5$$

Hydrobenzamid   Amarin   Lophin.

5. Theoretisch wichtig ist die Bildungsweise der Glyoxalindicarbonsäure aus Benzoglyoxalin oder Benzimidazol (S. 800) durch Oxydation mit MnO_4K (A. **273**, 339):

$$\begin{matrix}CH=CH—C—N \\ | \quad\quad \| \\ CH=CH—C—NH\end{matrix}\!\!\geqslant CH \longrightarrow \begin{matrix}COOH.C—N \\ \| \\ COOH.C—NH\end{matrix}\!\!\geqslant CH.$$

6. Einige Imidazole sind aus den entsprechenden Oxazolen (S. 804) durch Erhitzen mit Ammoniak gewonnen worden (B. **29**, 2098).

Eigenschaften: Die Glyoxaline sind stärker basisch als die isomeren Pyrazole (B. **39**, 1831); der Imidwasserstoff kann durch Metalle, vorzüglich Silber, sowie mittelst Jodalkyl durch Alkyle ersetzt werden; die tertiären Basen addiren energisch Halogenalkyle, und zwar an das noch nicht alkylirte N-Atom; denn diese Halogenalkylate werden durch Kochen mit Kalilauge unter Bildung zweier primärer Amine gespalten, z. B.: $\begin{matrix}CH.N(CH_3)— \\ \ddot{C}H.N(C_5H_{11}Br)\end{matrix}\!\!\geqslant CH \rightarrow \begin{matrix}NH_2CH_3 \\ NH_2C_5H_{11}\end{matrix}$ (B. **35**, 2457). Beim Erhitzen lagern sich n-Alkylglyoxaline um, indem der Alkylrest an das zwischen den beiden N-Gliedern befindliche (μ) C-Atom wandert. Acidylgruppen sind nur schwierig einzuführen und werden leicht abgespalten; Benzoylchlorid und Natronlauge oder Pyridin bewirken beim Glyoxalin und den einfacheren Glyoxalinen mit freier Imidgruppe (B. **34**, 932; **35**, 2448) eigentümlicher Weise schon bei 0° Spaltung in Carbonsäuren und Dibenzoyldiamine:

$$\begin{matrix}CH—N \\ \| \\ CH—NH\end{matrix}\!\!\geqslant CH + 2C_6H_5.COCl + 2NaOH = \begin{matrix}CH—NH.COC_6H_5 \\ \| \\ CH—NH.COC_6H_5\end{matrix} + 2NaCl + HCO_2H$$

Glyoxalin   Dibenzoyldiamidoaethylen.

Gegen Reductionsmittel sind die Glyoxaline sehr beständig, auch durch Chromsäure werden sie nur schwierig angegriffen (vgl. B. **35**, 2448), energischer wirkt MnO_4K; Wasserstoffsuperoxyd bildet Oxamine. Mit aromatischen Diazokörpern kuppeln die Glyoxaline mit freier Imidgruppe (B. **37**, 699). Aehnlich verhalten sich die Purinbasen (Bd. I), welche einen condensirten Glyoxalinring $\begin{matrix} CH{:}N.C{-}NH \\ \dot{N}{:}CH.\ddot{C}{-}N \end{matrix}\!\!>\!CH$ enthalten.

Die Stellung der Substituenten im Glyoxalin wird folgendermaassen bezeichnet: $\begin{matrix} (\alpha)\ HC{-}N{=} \\ (\beta)\ HC{-}NH\ (n) \end{matrix}\!\!>\!CH\ (\mu)$; die μ-Alkylderivate benennt man auch, da sie hauptsächlich aus Glyoxal mit NH_3 und Aldehyden gewonnen werden, je nach dem zur Synthese angewandten Aldehyd als *Glyoxalaethylin*, *Glyoxalpropylin* u. s. w. Die Wasserstoffatome in α- und β-Stellung in den Glyoxalinen mit freier Imidgruppe sind gleichwertig, was durch folgende Formulirung für die Alkylglyoxaline: $\begin{matrix} RC{-}N \\ \| \quad H \\ CH{-}N \end{matrix}\!\!>\!CH$ zum Ausdruck gebracht werden kann (vgl. α,β-Methylphenylglyoxalin S. 796).

Glyoxalin, Imidazol $C_3H_4N_2$, F. 90°, Kp. 263°, entsteht neben *Glycosin* (wahrscheinlich **Bisglyoxalin** $\begin{matrix} CH{-}NH \\ \ddot{C}H{-}N \end{matrix}\!\!>\!C.C\!\!<\!\begin{matrix} NH{-}CH \\ N{-}\ddot{C}H \end{matrix}$ vgl. B. **20**, R. 431) aus Glyoxal und NH_3, besser unter Zusatz von Formaldehyd (A. **277**, 336), ferner aus Imidazolyl-μ-mercaptan, sowie aus seiner Dicarbonsäure (s. o.), ist löslich in Alkohol, Aether und Wasser; die mit Alkali versetzten Lösungen phosphoresciren an der Luft (vgl. Lophin). Es bildet Salze mit allen Säuren ausser Kohlensäure; Silbernitrat fällt *Glyoxalinsilber* $C_3H_3N_2Ag$, Jodmethyl bildet **n-Methylglyoxalin** $C_3H_3N_2CH_3$, F. —6°, Kp. 199°, D. 1,0363, welches auch aus Dimethyloximidchlorid nach Bildungsweise 3. (S. 794) entsteht. Ein Abkömmling des n-Methylglyoxalins ist sehr wahrscheinlich das Alkaloïd Pilocarpin (s. d.). **n-Phenylglyoxalin** $C_3H_3N_2.C_6H_5$, F. 13°, Kp. 276°, entsteht aus seinem Mercaptan nach Bildungsweise 2. (S. 794).

μ-Methylglyoxalin, *Glyoxalaethylin*, *Paraglyoxalmethylin* $C_3H_3(CH_3)N_2$, F. 137°, Kp. 267°, wird durch Umlagerung von n-Methylglyoxalin (s. o.) oder aus Glyoxal, Acetaldehyd und NH_3 gewonnen; mit Jodaethyl bildet es **μ-Methyl-n-aethylglyoxalin** $C_3H_2(CH_3)N_2.C_2H_5$, Kp. 213°, das auch aus Diaethyloximidchlorid entsteht und dem *Atropin* (s. d.) ähnliche physiologische Wirkungen zeigt. **μ-Aethylglyoxalin**, *Glyoxalpropylin* $C_3H_3(C_2H_5)N_2$, F. 80°, Kp. 268°.

α- (oder β-)**Methylglyoxalin** $C_3H_3(CH_3)N_2$, F. 56°, Kp. 263°, aus seinem Mercaptan nach Bildungsweise 2. (S. 794) (B. **26**, 2204); von physiologischem Interesse ist die Bildung des α-Methylglyoxalins durch Einwirkung von Zinkhydroxyd-Ammoniak auf Traubenzucker und andere Hexosen und Pentosen (B. **38**, 1166; **40**, 799). Bei der Methylirung des Methylglyoxalins mit Dimethylsulfat und Alkali entstehen nebeneinander n,α- und n,β-**Dimethylglyoxalin**, Kp. 199° und 224°:

$$\begin{matrix} CH_3C{-}N \\ \| \quad H \\ HC{-}N \end{matrix}\!\!>\!CH \longrightarrow \begin{matrix} CH_3C \quad N{=} \\ \| \\ HC.N(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!CH \text{ und } \begin{matrix} CH_3C.N(CH_3) \\ \| \\ HC{-}N{=} \end{matrix}\!\!>\!CH;$$

das Methylglyoxalin verhält sich demnach bei der Methylirung wie ein Gemisch von α- und β-Methylglyoxalin (C. 1910 II, 1480).

α,β,μ-Trimethylglyoxalin $C_3(CH_3)_3N_2H$, F. 183°, Kp. 271°, aus Diacetyl, NH_3 und Aldehyd. **α-Phenylglyoxalin**, F. 129°, aus Phenylglyoxal, NH_3 und

Formaldehyd; mit NH_3 allein giebt Phenylglyoxal neben anderen Verbindungen α,μ-Phenylbenzoylglyoxalin, F. 280° (B. **38**, 1531). **α,β-Methylphenylglyoxalin**, F. 185°, ist aus dem nach Methode 2. (S. 794) erhaltenen Methylphenylimidazolylmercaptan durch Oxydation mit NO_3H gewonnen worden, und zwar entsteht, gleichgiltig ob man von α-Amidopropiophenon (1) oder von dem isomeren α-Phenyl-α-amidoaceton (2) ausgeht, dasselbe Methylphenylglyoxalin:

$$(1)\ \begin{matrix} C_6H_5.CO \\ | \\ CH_3.CH.NH_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5C{-}N \\ \vdots\ \ H\!\!>\!CH \\ CH_3C{-}N \end{matrix} \longleftarrow \begin{matrix} CH_3.CO \\ | \\ C_6H_5.CH.NH_2 \end{matrix}\ (2).$$

Hieraus ergiebt sich die Gleichwertigkeit der α- und β-Stellung im Glyoxalin (B. **41**, 1926); vgl. auch μ-Methyltolimidazol (S. 800), 3-Methylpyrazol (S. 770) und Bd. I unter *virtueller Tautomerie*. **α,μ-Diphenylglyoxalin**, F. 193°, aus Benzamidin und Phenacylbromid. **α,β-Diphenylglyoxalin**, F. 227°, aus Benzil, Formaldehyd und NH_3 neben Benzilam (S. 804), Benzilimid und Imabenzil (B. **35**, 4136; **38**, 1536). **β,μ-Diphenylglyoxalin** $C_3H(C_6H_5)_2N_2H$, F. 162°, entsteht aus β,μ-Diphenyloxazol (S. 804) durch Erhitzen mit alkohol. Ammoniak auf 300°; ferner durch Condensation von Phenyl-α-amidoacetonitril und Benzaldehyd mittelst HCl (vgl. Bildungsweise 4. der Oxazole S. 803) (B. **29**, 2103):

$$\begin{matrix} C_6H_5CH{-}NH_2 \\ CN \end{matrix} + HOC{-}C_6H_5 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5C{-}NH \\ CH{-}N \end{matrix}\!\!>\!C.C_6H_5.$$

α,β,μ-Triphenylglyoxalin, Lophin, F. 275°, entsteht 1. aus Benzil, Benzaldehyd und NH_3, 2. aus Hydrobenzamid durch Erhitzen (B. **35**, 4140) oder aus Amarin durch Oxydation, 3. aus Triphenylkyanidin oder Triphenyltricyan (s. d.) durch Reduction unter NH_3-Abspaltung, 4. aus Benzamidin und Benzoïn (B. **29**, R. 673). Das Lophin (von λόφος, Federbusch; in Bezug auf seine büschelige Krystallform) besitzt in hohem Maasse die Eigenschaft, beim Schütteln mit alkohol. Kalilauge zu phosphoresciren; es spaltet sich dabei in NH_3 und Benzoësäure.

Halogenderivate der Glyoxaline bilden sich durch Substitution, ferner aus Dialkyloximidchloriden durch HCl-Abspaltung (S. 794): **Tribromglyoxalin** $C_3Br_3N_2H$, F. 214°, aus Glyoxalin und Brom; **α,β,μ-Trijodglyoxalin** $C_3J_3N_2H$, F. 192°, und **n,α,β,μ-Tetrajodglyoxalin** $C_3J_4N_2$, Zers. P. 160°, aus Glyoxalin und Jod (B. **43**, 2243); **Chlor-n-methylglyoxalin** $C_3H_2ClN_2.CH_3$, Kp. 205°, und **Chlor-n,μ-dimethylglyoxalin** $C_3HCl(CH_3)N_2.CH_3$, Kp. 218°, aus Dimethyl- und Diaethyloximidchlorid.

Nitroderivate der Glyoxaline werden durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure oder rauchender Salpetersäure auf Glyoxalin gewonnen. Die Nitrogruppe tritt wahrscheinlich in die α- bez. β-Stellung. Die Nitroglyoxaline mit freier Imidgruppe lösen sich in Alkalien mit gelber Farbe. **Nitro-α-methylglyoxalin** $C_3H_2(NO_2)N_2.CH_3$, F. 248°; **Nitro-α,μ-dimethylglyoxalin**, F. 252°; **Nitro-n,α-dimethylglyoxalin**, F. 161° (B. **42**, 761).

Sulfhydroderivate entstehen aus Acetalyl- oder Acetonylthioharnstoffen und ähnlichen Substanzen durch Condensation (S. 794): **μ-Imidazolylmercaptan** $C_3H_3(SH)N_2$, F. 222° u. Zers., giebt mit Jodmethyl **Imidazolyl-μ-methylsulfid** $C_3H_3(SCH_3)N_2$, F. 139° (B. **25**, 2359). **α,β-Diphenylglyoxalin-μ-mercaptan** $C_3(C_6H_5)_2HN_2(SH)$ entsteht aus Benzoïn mit Thioharnstoff (A. **284**, 8; vgl. B. **31**, 1220). α- (oder β-)**Aminomethylglyoxalin-μ-mercaptan** $C_3(CH_2NH_2)H_2N_2(SH)$, F. 188°, aus salzsaurem Diaminoaceton und Kaliumrhodanid, liefert beim Eintragen in verd. Salpetersäure α- (oder β-)**Oxymethylglyoxalin** $C_3(CH_2OH)H_3N_2$, F. 94° (C. 1911 II, 30).

α,β-Glyoxalindicarbonsäure $C_3H_2(COOH)_2N_2$ aus Dioxyweinsäure, NH_3 und Formaldehyd (A. ch. ph. [6] **24**, 525) und durch Oxydation von Benzoglyoxalin gewonnen (A. **273**, 339), zerfällt beim Erhitzen glatt in CO_2 und Glyoxalin.

l-Histidin, *β-Glyoxalin-α-amidopropionsre* $CH\begin{matrix}\diagup NH-C.CH_2.\overset{*}{C}H(NH_2)CO_2H \\ \diagdown N-\ddot{C}H\end{matrix}$ (C. 1904 II, 1289), blättrige Krystalle, F. 253° u. Zers., $[\alpha]^D_{20}$ —39,74°, wurde zuerst 1896 von A. Kossel unter den Spaltungsproducten des Protamins Sturin aufgefunden (B. **29**, R. 360) und entsteht bei der Hydrolyse zahlreicher Proteïne. Durch Einwirkung von salpetriger Säure geht das Histidin in die β-Glyoxalin-α-oxypropionsäure $C_3H_3N_2.CH_2.CH(OH)CO_2H + H_2O$, F. 204° u. Zers., über, die einerseits zur Glyoxalin-β-essigsäure $C_3H_3N_2.CH_2CO_2H + H_2O$, F. 220° u. Zers., Glyoxalin-β-carbonsäure $C_3H_3N_2.CO_2H$, F. 286° u. Zers., und endlich zum Glyoxalin selbst abgebaut werden kann (C. 1907 II, 1084), andererseits durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor die **Glyoxalin-β-propionsäure** $C_3H_3N_2.CH_2.CH_2CO_2H$, F. 209°, liefert. Letztere Säure lässt sich synthetisch durch Condensation der Glyoxylpropionsäure $CHO.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$ (Bd. I) mit Ammoniak und Formaldehyd nach Methode 1 (S. 793) aufbauen (C. 1905 II, 830); ihr Azid kann nach der Curtius'schen Methode in das **β-Glyoxalinaethylamin** $C_3H_3N_2.CH_2.CH_2NH_2$, Pikrat, F. 234° u. Zers., umgewandelt werden (B. **40**, 3691), das auch aus dem Histidin durch Erhitzen für sich oder besser mit conc. HCl auf 270° (C. 1911 I, 1366), sowie auch durch bacteriellen Abbau (C. 1910 II, 35) erhalten wurde; die gleiche Base ist auch unter den Alkaloïden des Mutterkorns aufgefunden worden (C. 1911 I, 493); eine weitere Synthese des β-Glyoxalinaethylamins s. C. 1911 II, 30.

Aufbau des Histidins (C. 1911 II, 760): α-(β-)Chlormethylglyoxalin (1) aus α-(β-)Oxymethylglyoxalin (S. 796) und PCl_5, liefert mit Natriumchlormalonester α-(β-)Glyoxalinchlormalonester (2), der beim Verseifen α-(β-)Glyoxalinchlorpropionsäure (3) giebt; diese setzt sich mit NH_3 zum [d+l]-Histidin (4) um, das mittelst Weinsäure in die activen Componenten zerlegt werden kann:

$$\overset{(1)}{\begin{matrix}CH-N\diagdown \\ \ddot{C}-NH\diagup\end{matrix}CH \atop \dot{C}H_2Cl} \longrightarrow \overset{(2)}{\begin{matrix}CH-N\diagdown \\ \ddot{C}-NH\diagup\end{matrix}CH \atop \dot{C}H_2.CCl(CO_2R)_2} \longrightarrow \overset{(3)}{\begin{matrix}CH-N\diagdown \\ \ddot{C}-NH\diagup\end{matrix}CH \atop \dot{C}H_2.CHCl.CO_2H} \longrightarrow \overset{(4)}{\begin{matrix}CH-N\diagdown \\ \ddot{C}-NH\diagup\end{matrix}CH \atop \dot{C}H_2.CH(NH_2).CO_2H}$$

Hydroglyoxaline: Glyoxaline können nicht zu Hydroderivaten reducirt werden. Dihydroglyoxaline oder Glyoxalidine entstehen 1. aus Acidylderivaten des Aethylendiamins und seiner Homologen:

$$\begin{matrix}CH_2-NH.COC_6H_5 \\ \dot{C}H_2-NH.COC_6H_5\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_2-N\diagdown \\ \dot{C}H_2-NH\diagup\end{matrix}C.C_6H_5 (+ C_6H_5COOH).$$

2. Dihydroglyoxaline sind wahrscheinlich auch die aus Allylacetamid und Allylbenzamid mit Chlorhydraten aromatischer Basen entstehenden Substanzen (B. **28**, 1665):

$$\underset{\text{Allylbenzamid}}{C_6H_5C\begin{matrix}\diagup NH-CH_2 \\ \diagdown O \quad \overset{|}{C}H{:}CH_2\end{matrix}} + NH_2C_6H_5 \longrightarrow \underset{\alpha\text{-Methyl-}\mu\text{,n-diphenylglyoxalidin.}}{C_6H_5C\begin{matrix}\diagup N-\!-\!-CH_2 \\ \diagdown N(C_6H_5)-\overset{|}{C}H.CH_3\end{matrix}}$$

μ-Methylglyoxalidin, *Lysidin* $C_4H_8N_2 = \begin{matrix}CH_2-N\diagdown \\ \dot{C}H_2-NH\diagup\end{matrix}C.CH_3$, F. 105°, Kp. 195—198°, entsteht durch Erhitzen von Aethylendiaminchlorhydrat mit

Natriumacetat: es bildet ein sehr *leicht lösliches Harnsäuresalz* (B. **27**, 2952). Aehnlich verhalten sich die homologen Glyoxalidine wie **μ-Aethyl-, μ-Propylglyoxalidin, μ,β-Dimethyl-** und **μ,β-Methylaethylglyoxalidin** (B. **28**, 1173, 1176). Durch Benzoylchlorid und Alkali wird das Methylglyoxalidin zu Acetdibenzoylaethylendiamin aufgespalten (B. **28**, 3068).

μ-Phenylglyoxalidin, *Aethylenbenzamidin* $C_3H_5(C_6H_5)N_2$, F. 101°, entsteht auch aus Aethylendiamin und Thiobenzamid (B. **25**, 2135).

α,β,μ-Triphenyldihydroglyoxalin, Amarin $C_{21}H_{18}N_2$, F. 133° (wasserfrei), entsteht durch Umlagerung von Hydrobenzamid. Mit Halogenalkylen liefert es Dialkylamaroniumchloride, welche durch Alkalien zu Diphenylaethylendiaminderivaten aufgespalten werden, deren Chlorhydrate beim Erhitzen die Amaroniumbasen regeneriren:

$$\begin{matrix} C_6H_5CH\text{-}N= \\ C_6H_5\dot{C}H\text{-}NH \end{matrix}\!\!>\!CC_6H_5 \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5CH\text{-}N(C_7H_7Cl) \\ C_6H_5\dot{C}H\text{-}N(C_7H_7)- \end{matrix}\!\!>\!CC_6H_5 \rightleftarrows \begin{matrix} C_6H_5CH\text{-}NHC_7H_7 \\ C_6H_5\dot{C}H\text{-}N(C_7H_7)COC_6H_5 \end{matrix};$$

ähnlich verläuft die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Amarin. Beim Erhitzen von Amarin mit Natriumaethylat auf 150—160° oder von Amarinchlorhydrat auf 340° entsteht ein isomeres **Isoamarin**, F. 198°, das auch synthetisch aus rac.-Dibenzoyldiphenylaethylendiamin (S. 589) erhalten wird, zum Amarin im Verhältnis der Traubensäure zur Mesoweinsäure steht und in optisch active Componenten gespalten worden ist (C. 1900 I, 201, 1224). Durch Oxydation bildet das Amarin: Lophin (S. 796). Analog zusammengesetzt ist das **Furfurin** oder Trifuryldihydroglyoxalin (S. 713).

Bisglyoxalidin $(C_3H_5N_2)_2$, F. 290—300°, ist das Condensationsproduct von Rubeanwasserstoff mit Aethylendiamin (B. **24**, 1846):

$$NH_2.CS{-}CS.NH_2 + 2NH_2.CH_2.CH_2.NH_2 \longrightarrow NH{-}CH_2{-}CH_2{-}N{=}C{-}C{=}N{-}CH_2{-}CH_2{-}NH.$$

Tetrahydroglyoxalidine, wie **Triphenyltetrahydroglyoxalin**, F. 137°, wurden aus Aethylendianilin mit Aldehyden erhalten (B. **20**, 732):

$$\begin{matrix} CH_2{-}NHC_6H_5 \\ \dot{C}H_2{-}NHC_6H_5 \end{matrix} + CHO.C_6H_5 = \begin{matrix} CH_2{-}N(C_6H_5) \\ \dot{C}H_2{-}N(C_6H_5) \end{matrix}\!\!>\!CH(C_6H_5).$$

Zu den Keto-, Thio- und Imidosubstitutionsproducten von Hydroglyoxalinen gehören eine Reihe cyclischer Harnstoff-, Thioharnstoff- und Guanidinderivate, die grösstenteils schon bei den Fettkörpern beschrieben worden sind:

1. Ketoglyoxalidine, Imidazolone oder Ureïne entstehen aus α-Ureïdoketoverbindungen durch innere Condensation: **μ-Imidazolon** $\begin{matrix} CH{-}NH \\ \ddot{C}H{-}NH \end{matrix}\!\!>\!CO$, F. 105°, entsteht aus Acetalylharnstoff $\begin{matrix} HC(OR)_2H_2N \\ \dot{C}H_2{-}{-}NH \end{matrix}\!\!>\!CO$ (vgl. S. 794); verschiedene Ureïne wurden aus Benzoïn und Benzil mit Harnstoffen erhalten (vgl. B. **25**, 2357; **27**, 1083, 1144, 2203; Gaz. chim. Ital. **19**, 573; A. **368**, 156). **α,β-Diphenyl-μ-imidazolon**, F. 324°, s. A. **339**, 249. α-Imidazolone wie **μ-Methyl-α-imidazolon**, F. 141°, entstehen durch Condensation von Imidoaethern mit α-Amidofettsäureestern (J. pr. Ch. [2] **76**, 93; **82**, 50):

$$CH_3C\begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown OR \end{matrix} + \begin{matrix} ROCO \\ H_2N.\dot{C}H_2 \end{matrix} \longrightarrow CH_3C\begin{matrix} \diagup N{-}CO \\ \diagdown NH{-}\dot{C}H_2 \end{matrix}.$$

Aus Acetylendicarbonsäureester mit 2 Mol. Benzamidin entsteht das sog. **Glyoxalinrot** $\begin{matrix} C_6H_5C{-}{-}N \\ \dot{N}H.CO \end{matrix}\!\!>\!C{:}C\!\!<\!\begin{matrix} N{-}CC_6H_5 \\ CO.\dot{N}H \end{matrix}$, rubinrote Krystalle (C. 1900 II, 92).

2. **Keto- und Thiotetrahydroglyoxaline** sind die cyclischen Alkylenharnstoffe und -thioharnstoffe, wie *Aethylenharnstoff* und *-thioharnstoff* u. a. (Bd. I).

3. **Diketo- und Imidoketotetrahydroglyoxaline** sind die Hydantoïne und Glycocyamidine, wie *Hydantoïn*, *Kreatinin* u. a. (Bd. I). Bemerkenswert ist hier ferner das sog. **Vinylidenoxanilid** $\begin{matrix}CO-N(C_6H_5)\\ CO-N(C_6H_5)\end{matrix}\!\!>C{:}CH_2$, F. 209°, und dessen Homologe, welche durch Condensation von Oxanilid mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bez. den homologen Säuren entstehen (B. **33**, 613).

4. **Triketo- und Imidodiketotetrahydroglyoxaline** sind: *Oxalylharnstoff* oder *Parabansäure* (Bd. I) und das *Oxalylguanidin* (B. **26**, 2552).

6. Benzoylglyoxaline oder Benzimidazole.

Die Benzimidazole, auch cyclische Amidine, Anhydrobasen und Aldehydine genannt, enthalten den Glyoxalin- oder Imidazolring in Vereinigung mit einem Benzolring:

$$\begin{matrix}CH{=}CH{-}C{-}{-}N\\ CH{=}CH{-}\ddot{C}{-}NH\end{matrix}\!\!>CH.$$

Ihre nahen Beziehungen zum Glyoxalin erhellen besonders daraus, dass Benzimidazol durch Oxydation in Glyoxalindicarbonsäure übergeführt wird (S. 797).

Bildungsweisen: 1. Durch Condensation von o-Phenylendiaminen mit Carbonsäuren, bez. deren Anhydriden, Chloriden oder Amiden, unter Austritt von H_2O (Ladenburg, B. **8**, 677; **11**, 826), als Zwischenproducte entstehen dabei Acidylverbindungen:

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\ NH_2\end{matrix} + CH_3COOH \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}NH.CO.CH_3\\ NH_2\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}NH\\ N\end{matrix}>C.CH_3$$

o-Phenylendiamin — Acetyl-o-phenylendiamin — μ-Methylbenzimidazol.

Auch Diacidyl-o-phenylendiamine geben Benzimidazole (B. **23**, 1876; **25**, 1992); wie einbasische reagiren auch die Anhydride zweibasischer Carbonsäuren, z. B. entsteht aus Bernsteinsäureanhydrid und o-Phenylendiamin *Benzimidazol-μ-propionsäure* (B. **27**, 2773), aus Phtalsäureanhydrid und o-Phenylendiamin *μ-Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure* (A. **347**, 116). Wie die o-Phenylendiamine reagiren auch o-Naphtylendiamine u. a. K.

2. Ferner entstehen Benzimidazole durch Reduction acidylirter o-Nitraniline, wobei sich ebenfalls als Zwischenproducte acidylirte o-Phenylendiamine bilden (Hobrecker, B. **5**, 920):

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH.CO.CH_3\\ NO_2\end{matrix} \longrightarrow \left[C_6H_4<\begin{matrix}NH.CO.CH_3\\ NH_2\end{matrix}\right] \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}NH\\ N\end{matrix}>C.CH_3.$$

3. N-alkylirte Benzimidazole entstehen bei Einwirkung von *Aldehyden* auf o-Diamine (*Aldehydine* von Ladenburg, B. **11**, 590). Das wahrscheinlich zunächst auftretende Dialkyliden-o-diamin lagert sich dabei sogleich in das n-alkylirte Imidazol um (B. **20**, 1585); als Nebenproduct bildet sich das nicht alkylirte Imidazol aus der Monalkylidenverbindung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}N{:}CHCH_3\\ N{:}CHCH_3\end{matrix} \rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}N\\ N(C_2H_5)\end{matrix}>CCH_3;\ C_6H_4<\begin{matrix}N{:}CHCH_3\\ NH_2\end{matrix} \rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}N\\ NH\end{matrix}>CCH_3.$$

Auch monalkylirte o-Diamine liefern Benzimidazole (B. **25**, 2826). Ueber Einwirkung von Formaldehyd auf o-Phenylendiamin s. B. **32**, 245.

4. μ-Phenylbenzimidazol entsteht aus Benzyliden-o-amidophenylhydrazon beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren (B. **40**, 909):

$$C_6H_4\left\langle{NH_2 \atop NH.N}\right\rangle\!\!/CH.C_6H_5 \xrightarrow{-NH_3} C_6H_4\left\langle{N= \atop NH}\right\rangle C.C_6H_5.$$

Eigenschaften: Die Benzimidazole verhalten sich den Glyoxalinen sehr ähnlich (S. 794); indessen treten die basischen Eigenschaften hinter den sauren der Imidgruppe einigermassen zurück: die Benzimidazole sind meist schon in wässrigen Alkalien löslich. Alkylreste können leicht, Säurereste schwieriger in die Imidgruppe eingeführt werden; die n-alkylirten Imidazole addiren noch Jodalkyl. Die Jodalkylate werden durch Alkali unter Atomwanderung in n,n-Dialkylbenzimidazolinole umgewandelt; letztere werden durch Kochen mit Natronlauge in o-Phenylendialkylamine und Ameisensäure gespalten, können andererseits aus diesen Componenten durch Erhitzen wieder synthetisirt werden:

$$C_6H_4\left\langle{N(CH_3) \atop N(CH_3)J}\right\rangle CH \longrightarrow C_6H_4\left\langle{N(CH_3) \atop N(CH_3)}\right\rangle C\left\langle{H \atop OH}\right. \rightleftarrows C_6H_4\left\langle{NHCH_3 \atop NHCH_3}\right. + HCOOH.$$

Diese Spaltung wird durch Nitrogruppen im Benzolkern erleichtert, durch Alkylsubstituenten im Benzol- oder Glyoxalinkern erschwert (J. pr. Ch. [2] **73**, 419). — Benzoylchlorid und Natronlauge spaltet, ähnlich wie bei den Glyoxalinen, schon bei 0° den Imidazolring der einfacheren Benzimidazole unter Bildung dibenzoylirter o-Diamine (vgl. dagegen B. **37**, 3116). Gegen Reductions- und Oxydationsreagentien sind sie ziemlich beständig. Einige Amidobenzimidazolderivate liefern substantive Baumwollfarbstoffe (B. **26**, 2760; **32**, 898; **37**, 1070; C. 1898 II, 342, 580), worin sie den entsprechenden Benzoxazolen (S. 805) und Benzothiazolen (S. 809) gleichen.

Die Zahl der bekannt gewordenen Benzimidazole ist eine grosse, vgl. Kühling: Stickstoffhaltige Orthocondensationsproducte S. 177—210.

Benzimidazol, o-*Phenylenformamidin* $C_6H_4\left\langle{N= \atop NH}\right\rangle CH$, F. 167°, aus Ameisensäure und o-Phenylendiamin, sowie durch Einwirkung von Chloroform und Kali auf o-Phenylendiamin (B. **28**, R. 392) gewonnen, wird durch MnO_4K zum Teil zu Glyoxalindicarbonsäure oxydirt. n-**Methylimidazol,** F. 61°, am besten aus n-Methyl-o-phenylendiamin; Jodmethylat $C_6H_4[N_2(CH_3)_2J]CH$, F. 144°. μ-**Methylbenzimidazol,** o-*Phenylenacetamidin* $C_6H_4(N_2H)C.CH_3$, F. 176°. μ-**Phenylbenzimidazol,** *Phenylenbenzamidin* $C_6H_4(N_2H)C.C_6H_5$, F. 291°, entsteht auch durch Umlagerung von o-Amidobenzophenonoxim (B. **24**, 2386; **20**, R. 358). Das μ-(o-**Amidophenyl)benzimidazol** $C_6H_4(N_2H)CC_6H_4[2]NH_2$, F. 211°, giebt mit Ameisensäure eine Bisanhydroverbindung: **Methenylamidophenylbenzimidazol** $\begin{matrix}N\!=\!\!=C.C_6H_4.N \\ C_6H_4.N\text{———}CH\end{matrix}$, F. 227°; mit salpetriger Säure entsteht das entsprechende Azimid, F. 208° (B. **32**, 1456). Ueber μ-(o-, m- und p-**Aminophenyl)benzimidazol** und deren Umsetzungen vgl. B. **34**, 2953.

μ-**Methyltolimidazol,** o-*Toluylenacetamidin* $CH_3.C_6H_3(N_2H)C.CH_3$, F. 199°, aus 1,3,4-Toluylendiamin mit Eisessig oder Acetaldehyd; aus den beiden Nitroaethyltoluidinen: $CH_3[1]C_6H_3[3]NO_2[4]NHC_2H_5$ und $CH_3[1]C_6H_3[4]NO_2[3]NHC_2H_5$ erhält man nach Bildungsweise 2. (s. o.) 2 isomere n-**Aethyl-μ-methyltolimidazole,** F. 87° und 93°, die jedoch beim Erhitzen ihrer Chlorhydrate unter Abspaltung von Chloraethyl in dasselbe μ-Methyltolimidazol übergehen. Mit Jodmethyl erhält man aus dem μ-Methyltolimidazol zwei

isomere n,μ-**Dimethyltolimidazole**, F. 123⁰ und 142⁰, die auch aus den beiden n-Methyl-o-toluylendiaminen mit Eisessig gewonnen werden und bei der weiteren Einwirkung von Jodmethyl in dasselbe Jodmethylat, F. 221⁰, übergehen (J. pr. Ch. [2] **73**, 424). Folgendes Schema erläutert diese Beziehungen:

$$\left.\begin{matrix}CH_3.\ddot{C}.CH:C.N(C_2H_5) \\ \dot{C}H.CH:\dot{C}.N\end{matrix}\right\rangle C.CH_3 \qquad \left.\begin{matrix}CH_3.\ddot{C}.CH:C.N \\ \dot{C}H.CH:\dot{C}.N(C_2H_5)\end{matrix}\right\rangle C.CH_3 \xrightarrow{-C_2H_5Cl} \left.\begin{matrix}CH_3.C.CH:C.N \\ \cdot\cdot \qquad \cdot H \\ CH.CH:C.N\end{matrix}\right\rangle CH \xrightarrow{CH_3J} \left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}CH_3C.CH:C.N(CH_3) \\ \dot{C}H.CH:\dot{C}.N\end{matrix}\right\rangle C.CH_3 \\ \left.\begin{matrix}CH_3C.CH:C.N \\ \dot{C}H.CH:\dot{C}.N(CH_3)\end{matrix}\right\rangle C.CH_3.\end{matrix}\right.$$

Aehnlich wie die α- (oder β-) Alkylglyoxaline (S. 795) gehört also das μ-Methyltolimidazol zu den virtuell tautomeren Verbindungen (vgl. B. **34**, 4202). Mit Silbernitrat giebt das μ-Methyltolimidazol das Silbersalz $C_7H_6(C_2H_3N_2Ag)$; durch Einwirkung von Chlorkalk wird der Imidwasserstoff durch Chlor ersetzt, das sehr leicht seinen Platz mit einem Benzolwasserstoffatom wechselt; man kann diesen Prozess der Chlorirung fortsetzen, bis alle H-Atome des Benzolkerns durch Chlor ersetzt sind und erhält schliesslich n-**Chlor-μ-methyltrichlortolimidazol** $CH_3.C_6Cl_3(N_2Cl)C.CH_3$. n-Acetyl-μ-methyltolimidazol $C_7H_6(C_2H_3N_2.COCH_3)$ bildet sich aus dem Silbersalz mit Acetylchlorid, das n-Benzoylderivat, F. 92⁰, aus der Base mit Benzoylchlorid; Benzoylchlorid und Natronlauge giebt dagegen Dibenzoyltoluylendiamin. Mit Benzaldehyd condensirt sich das μ-Methyltolimidazol zu Styryltolimidazol $C_7H_6(N_2H)C.CH:CHC_6H_5$, mit Phtalsäureanhydrid zu einem *Phtalon* (vgl. Chinophtalon), welches durch Oxydation mit MnO_4K in *Tolimidazol-μ-carbonsäure* $C_8H_7N_2.COOH$ übergeht.

1,2-**Naphtimidazol** $C_{10}H_6(N_2H)CH$, F. 174⁰, giebt durch Oxydation mit Chromsäure **Benzimidazol-o-dicarbonsäure** $(COOH)_2[1,2]C_6H_2(N_2H)CH$, F. 251⁰ (B. **32**, 1312). n-**Methyl-9,10-Phenanthrimidazol**, *Epiosin* $(C_6H_4)_2C_2(N_2.CH_3)CH$, F. 195⁰, entsteht aus 9,10-Aminophenanthrol (S. 659) durch Erhitzen mit alkohol. Methylaminlösung; wirkt physiologisch ähnlich wie Morphin (C. 1902 I, 1302). — Ueber polymere Benzimidazole s. B. **25**, 2712.

Benzylenbenzimidazol $\begin{matrix}CH_2-N-C_6H_4 \\ \dot{C}_6H_4.\dot{C}=\dot{N}\end{matrix}$, F. 210⁰, entsteht durch Condensation von o-Phtalaldehyd mit o-Phenylendiamin. Durch vorsichtige Oxydation mit MnO_4K geht es in das o-**Benzoylenbenzimidazol** $\begin{matrix}CO-N-C_6H_4 \\ \dot{C}_6H_4.\dot{C}=\dot{N}\end{matrix}$, gelbe Nadeln, F. 213⁰, das Lactam der μ-Phenylimidazol-o-carbonsäure, F. 266⁰, über, das auch durch Condensation von o-Phenylendiamin mit Phtalsäureanhydrid oder o-Phtalaldehydsäure, sowie durch Reduction von o-Nitrophtalanil erhalten wird (B. **42**, 4287).

Bisbenzimidazole gewinnt man durch Reduction von o-Nitrooxaniliden (A. **200**, 257):

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH-CO-CO-NH \\ NO_2 \qquad\qquad O_2N\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 \xrightarrow{H} C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N \\ NH\end{matrix}\right\rangle C-C\left\langle\begin{matrix}N \\ NH\end{matrix}\right\rangle C_6H_4.$$

Benzobisimidazole bilden sich aus o-Diamidobenzimidazolen mit Carbonsäuren (B. **22**, 1652):

$$CH_3.C\left\langle\begin{matrix}N \\ NH\end{matrix}\right\rangle C_6H_2\left\langle\begin{matrix}NH_2 \\ NH_2\end{matrix}\right. + CH_3COOH \longrightarrow CH_3.C\left\langle\begin{matrix}N \\ NH\end{matrix}\right\rangle C_6H_2\left\langle\begin{matrix}N \\ NH\end{matrix}\right\rangle C.CH_3.$$

Hydrirte Benzimidazole, Benzimidazoline sind nicht mit Sicherheit bekannt; man fasst als solche die aus monalkylirten o-Diaminen und Aldehyden gewonnenen primären Einwirkungsproducte auf, welche leicht unter H-Abgabe in Benzimidazole übergehen (B. **25**, 2827); ähnlich verhalten sich Condensationsproducte des Acetessigesters mit o-Toluylendiamin

(B. **25**, 606). Aus Dibenzolsulfon-o-phenylendiamin mit Methylenjodid entsteht ferner ein **Dibenzolsulfonmethylen-o-phenylendiamin** $C_6H_4\langle{}^{N(SO_2C_6H_5)}_{N(SO_2C_6H_5)}\rangle CH_2$, F. 148° (B. **28**, R. 756).

Als Derivate von Hydrobenzimidazolen kann man die Substanzen auffassen, welche durch Reduction mit Schwefelammonium oder Zinn und Salzsäure aus acidylirten o-Nitranilinen entstehen, und beim Erhitzen mit Zinkstaub Benzimidazole liefern (B. **43**, 3012):

$$C_6H_4\langle{}^{NH.COCH_3}_{NO_2} \xrightarrow{H} C_6H_4\langle{}^{NH\diagdown C.CH_3}_{N\!=\!\!=\!O} \quad (\text{od. } C_6H_4\langle{}^{N=\!=\!=}_{N(OH)}\rangle CCH_3).$$

Oxbenzimidazol $C_6H_4\langle{}^{NH\diagdown CH}_{N=\!=\!O}$, F. 210°, aus o-Nitroformanilid mit $(NH_4)_2S$, lagert sich unter der Einwirkung verschiedener Reagentien leicht in den isomeren o-Phenylenharnstoff (s. u.) um. **μ-Methyloxbenzimidazol**, F. 251°.

Benzimidazolinole entstehen aus den Halogenalkylaten der n-Alkylbenzimidazole mit wässrigen Alkalien, sowie synthetisch aus o-Phenylendialkylaminen mit Carbonsäuren; ihre Rückspaltung in diese Componenten wurde oben (S. 800) bereits erörtert; mit HJ-Säure regeneriren sie die Jodalkylate der n-Alkylbenzimidazole, durch Oxydation gehen sie sehr leicht in die beständigen o-Phenylenharnstoffe (s. u.) über: **n-Dimethylbenzimidazolinol** $C_6H_4(NCH_3)_2CH(OH)$, F. 74°, wird durch Kochen mit Natronlauge in Ameisensäure und o-Phenylendimethylamin gespalten; letzteres giebt mit Essigsäureanhydrid: **μ,n-Trimethylbenzimidazolinol** $C_6H_4(NCH_3)_2C(OH)CH_3$, F. 164°. **m-Nitro-n-dimethylbenzimidazolinol**, F. 128°, aus dem Jodmethylat mit Soda oder Ammoniak, wird schon durch kalte Natronlauge gespalten. **n-Phenyl-n-methylbenzimidazolinol**, F. 168°, schwer spaltbar. **Bz-1,3-Dimethylbenz-n-dimethylimidazolinol** $(CH_3)_2C_6H_2(NCH_3)_2CH(OH)$, F. 135°, wird erst durch Erhitzen mit alkohol. Natronlauge unter Druck gespalten (B. **34**, 936, 4202; **36**, 3967; J. pr. Ch. [2] **73**, 419).

Keto-, Thio- und Imidobenzimidazoline sind die cyclischen Phenylenharnstoffe, -thioharnstoffe und -guanidine, welche aus o-Diaminen mit $COCl_2$ und $CSCl_2$ oder CS_2, mit Harnstoff und Thioharnstoff oder Rhodanammonium, mit Phenylsenföl und Carbodiphenylimid entstehen (vgl. S. 117):

$$C_6H_4\langle{}^{NH}_{NH}\rangle CO, (S) \xleftarrow[(CSCl_2)]{COCl_2} C_6H_4\langle{}^{NH_2}_{NH_2} \xrightarrow{C(NC_6H_5)_2} C_6H_4\langle{}^{NH}_{NH}\rangle C{:}NC_6H_5.$$

In mancher Beziehung verhalten sich diese Körper wie Oxy-, Sulfhydro- und Amidoderivate von Benzimidazolen, und lassen daher die Wahl zwischen beiden Formeln:

$$\text{I. } C_6H_4\langle{}^{NH}_{NH}\rangle CO, (S, NH) \qquad \text{II. } C_6H_4\langle{}^{N=}_{NH}\rangle C.OH, (SH, NH_2).$$

o-Phenylenharnstoff, *Benzimidazolon* $C_6H_4(N_2H_2)CO$, F. 308°, entsteht auch aus o-Amidophenylurethan (B. **12**, 1296; **23**, 1047; J. pr. Ch. [2] **75**, 323); **o-Toluylenharnstoff** $C_7H_6(N_2H_2)CO$, F. 290°, auch aus *μ-Aethoxytolimidazol* $C_7H_6(N_2H){:}C(OC_2H_5)$, F. 163°, dem Einwirkungsproduct von Imidokohlensäureester auf o-Toluylendiamin, durch Verseifen. **n-Dimethylphenylenharnstoff** $C_6H_4(NCH_3)_2CO$, F. 110°, entsteht durch Oxydation des n-Dimethylbenzimidazolinols (s. o. und B. **32**, 2187).

o-Phenylensulfoharnstoff, *Thiobenzimidazolin* $C_6H_4(N_2H_2)CS$, F. 298° u. Zers., aus Phenylendiaminrhodanid (A. **221**, 9; **228**, 244). **o-Phenylen-**

phenylguanidin, *μ-Anilidobenzimidazol* $C_6H_4(CN_3H_2C_6H_5)$, F. 188°, aus Carbodiphenylimid und o-Phenylendiamin (B. **23**, 2498).

7. Oxazole oder Furo-[b]-monazole:

$$\begin{matrix} & \mu & \\ N{=\!=}&CH & \\ & & \rangle O. \\ CH{=}&CH & \\ \beta & \alpha & \end{matrix}$$

Die Oxazole oder Furo-[b]-monazole sind isomer mit den Isoxazolen (Furo[a]monazolen, S. 789). Oxazole entstehen 1. durch Condensation von α-Halogenketonen mit Carbonsäureamiden (B. **20**, 2576; **21**, 2195):

$$\begin{matrix} C_6H_5CO \\ CH_2Br \end{matrix} + \begin{matrix} NH_2 \\ O \end{matrix}\!\!>\!CCH_3 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5C{-\!-}N \\ CH{-}O \end{matrix}\!\!>\!CCH_3 \quad \beta\text{-Phenyl-}\mu\text{-methyloxazol};$$

man kann annehmen, dass dabei das Keton und das Amid in Hydroxylform reagiren (vgl. S. 767; Allgemeine Bildungsweisen der Azole).

2. Aus acylirten α-Aminoketonen durch Einwirkung von PCl_5 oder conc. SO_4H_2 (B. **43**, 1283; C. 1910 I, 658) analog der Bildung der Furfurane aus 1,3-Dicarbonylverbindungen (S. 709):

$$\begin{matrix} CH_2{-}NH \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!CO.CH_3 \text{ od. } \begin{matrix} CH{-\!-}N \\ CH_3COH\;\; HO \end{matrix}\!\!>\!C.CH_3 \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix} CH{-}N \\ CH_3C{-\!-}O \end{matrix}\!\!>\!C.CH_3.$$

3. Aus Benzoïn und Säurenitrilen mit conc. SO_4H_2 (B. **26**, R. 496):

$$\begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5CHOH \end{matrix} + N{\equiv}CCH_3 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5C{-}N \\ C_6H_5C{-}O \end{matrix}\!\!>\!CCH_3 \quad \alpha,\beta\text{-Diphenyl-}\mu\text{-methyloxazol.}$$

4. Aus Mandelsäurenitril und Homologen mit Benzaldehyden mittelst Salzsäuregas (B. **29**, 2097):

$$\begin{matrix} C_6H_5CHOH \\ C{\equiv}N \end{matrix} + OCH.C_6H_5 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5C{-\!-}O \\ CH{-}N \end{matrix}\!\!>\!CC_6H_5 \quad \alpha,\mu\text{-Diphenyloxazol.}$$

Aehnlich entsteht aus Benzilsäure und Benzonitril mit conc. Schwefelsäure: **Triphenyloxazolon**, F. 136° (C. 1899 II, 252):

$$\begin{matrix} (C_6H_5)_2COH \\ COOH \end{matrix} + N{\equiv}CC_6H_5 \longrightarrow \begin{matrix} (C_6H_5)_2C{-\!-}O \\ CO{-}N \end{matrix}\!\!>\!CC_6H_5 \text{ Triphenyloxazolon.}$$

Die Oxazole sind schwache Basen; die niederen Glieder der Reihe riechen pyridinartig und sind mit Wasser mischbar; beim Eindampfen mit Salzsäure werden sie in Carbonsäuren und Amine gespalten, auch durch Oxydations- und Reductionsmittel wird der Oxazolring bei manchen Abkömmlingen leicht gesprengt, andere wieder sind beständiger. Der Stammkörper der Gruppe ist nicht bekannt.

β-Phenyloxazol $C_3H_2(C_6H_5)NO$, F. 46°, Kp. 222°, entsteht aus Formamid mit Bromacetophenon; **β-Phenyl-** und **α,β-Diphenyl-μ-methyloxazol**, F. 45°, Kp. 242° und F. 44°, Kp.$_{15}$ 192—195°, s. o. **α-Methyl-μ-phenyloxazol**, Kp. 240°, aus Benzamid und Chloraceton, geht durch alkohol. NH_3 in *Phenylmethylglyoxalin* über. **α,μ-Dimethyloxazol**, Kp. 108°, aus Acetamid und Chloraceton, oder aus Acetaminoaceton und PCl_5, giebt durch Reduction **α,μ-Dimethyloxazolidin** $C_3H_5NO(CH_3)_2$, Kp. 159°, durch Oxydation **μ-Methyloxazol-α-carbonsäure** $C_3HNO(CH_3)(COOH)$, F. 288° (B. **30**, 2254). **α-Methyl-μ-phenyloxazol**, Kp. 255°, und **α-Phenyl-μ-methyloxazol**, F. 59°, Kp. 255°, aus Benzoylaminoaceton bez. Acetaminoacetophenon nach Bildungsweise 2.

α,μ-Diphenyloxazol, F. 74°, Kp. über 360°, aus Benzamid und Phenylbromacetaldehyd nach Bildungsweise 1., aus Benzoylaminoacetophenon nach

Bildungsweise 2., und aus Mandelsäurenitril und Benzaldehyd nach Bildungsweise 4., neben Benzalmandelsäureamid (B. **29**, 205), wird durch Oxydation mit Chromsäure zu *Phenylglyoxylbenzamid* $C_6H_5CO.CO.NH.COC_6H_5$, durch Reduction mit Natrium und Alkohol zu *Benzylphenyloxaethylamin* $C_6H_5CH_2.NH.CH_2.CH(OH)C_6H_5$ gespalten. Durch Erhitzen mit Ammoniak wird es in Diphenylimidazol übergeführt. **Triphenyloxazol**, *Benzilam* $(C_6H_5)_3C_3NO$, F. 115°, entsteht aus Benzil mit conc. Ammoniak (B. **35**, 4137).

Dihydrooxazole, Oxazoline entstehen durch Condensation der β-Halogenalkylamide von Carbonsäuren mittelst Alkali (B. **22**, 2220). Benzimidochloraethylaether geht schon bei gelindem Erwärmen in das Chlorhydrat des Phenyloxazolins über, letzteres lagert sich aber bei 100° weiter in Chloraethylbenzamid um (B. **35**, 164):

$$C_6H_5C\begin{matrix}\diagup O-CH_2 \\ \diagdown NH\ \ CH_2Cl\end{matrix} \xrightarrow{-HCl} C_6H_5C\begin{matrix}\diagup O.CH_2 \\ \diagdown N.CH_2\end{matrix} \underset{NaOH}{\overset{HCl}{\rightleftarrows}} C_6H_5C\begin{matrix}\diagup O\ \ CH_2Cl \\ \diagdown NH.CH_2\end{matrix}.$$

μ-Phenyloxazolin, Kp. 243°, wird durch Reduction mit Natrium und Amylalkohol zu Oxaethylbenzylamin $OHCH_2.CH_2NHCH_2C_6H_5$ gespalten (B. **29**, 2382). **μ-Methyloxazolin**, Kp. 110°, *Pikrat*, F. 159° (B. **23**, 2502). **β,μ-Dimethyloxazolin**, Kp. 118°, aus β-Brompropylacetamid; **β-Methyl-μ-phenyloxazolin**, Kp. 244°, entsteht auch aus Allylbenzamid $C_6H_5CO.NH.CH_2.CH{:}CH_2$ mit SO_4H_2 (B. **26**, 2840; **32**, 967).

Als Ketodihydrooxazole oder Oxazolone sind die lactonartigen Anhydride der α-Benzoylamidofettsäuren zu betrachten, z. B. $C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup O-CO \\ \diagdown N-CHCH_3\end{matrix}$, vgl. S. 276.

Tetrahydrooxazole, Oxazolidine: Als solche werden die Condensationsproducte von Aldehyden mit Aminoalkoholen aufgefasst (B. **34**, 3484):

$$RCHO + \begin{matrix}HO.CH_2 \\ R'NH.CH_2\end{matrix} \longrightarrow RCH\begin{matrix}\diagup O-CH_2 \\ \diagdown NR'.CH_2\end{matrix};$$

sie bilden destillirbare Flüssigkeiten, welche sehr leicht durch hydrolytische Spaltung in ihre Componenten zerlegt werden: **n-Methyloxazolidin**, Kp. 100°, **μ-Methyloxazolidin**, Kp. 141°, **n,μ-Dimethyloxazolidin**, Kp. 109° (vgl. oben α,μ-Dimethyloxazolidin), **μ-Phenyloxazolidin**, Kp. 284°.

Amidooxazoline oder Imidotetrahydrooxazole sind die sog. Alkylen-ψ-harnstoffe: **Aethylen-ψ-harnstoff**, *μ-Amidooxazolin* $\begin{matrix}CH_2-N \\ CH_2-O\end{matrix}\rangle CNH_2$, Pikrat, F. 158°, **Propylen-ψ-harnstoff**, *μ-Amido-α-methyloxazolin*, Pikrat, F. 186°, entstehen aus β-Bromaethyl- und -propylamin mit Kaliumcyanat. **α,β-Diphenyl-μ-amidoxazolin**, F. 154°, aus Diphenyloxaethylamin (S. 588) mit Kaliumcyanat (B. **28**, 1899).

Derivate eines Ketotetrahydrooxazols entstehen aus Carbamin-β-halogenalkylestern durch HCl-Abspaltung (C. 1911 I, 229), Diketoderivate aus den Phenylurethanen von α-Oxysäureestern (C. 1898 II, 480; 1902 II, 342):

$$\begin{matrix}C_6H_5NH\ ClCH_2 \\ CO-O\end{matrix}\rangle CH_2 \longrightarrow \begin{matrix}C_6H_5N-CH_2 \\ CO-O\end{matrix}\rangle CH_2, \qquad \begin{matrix}C_6H_5NH\ ROCO \\ CO-O\end{matrix}\rangle CH_2 \longrightarrow \begin{matrix}C_6H_5N-CO \\ CO-O\end{matrix}\rangle CH_2.$$

8. Benzoxazole.

Aehnlich der Bildung von Benzimidazolen aus o-Phenylendiaminen entstehen Benzoxazole aus o-Amidophenolen durch Erhitzen mit Carbonsäuren bez. deren Abkömmlingen (S. 198):

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown NH_2\end{matrix} + CH_3CO_2H = C_6H_4\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown N\end{matrix}\rangle CCH_3 + 2H_2O.$$

Die Benzoxazole, auch Alkenylamidophenole genannt, sind schwache Basen; durch Erwärmen mit Säuren werden sie in ihre Componenten zerlegt. Einige Benzoxazolderivate sind substantive Baumwollfarbstoffe (B. **28**, 1127; **32**, 1427).

Benzoxazol, *Methenylamidophenol* $C_6H_4\langle{}^{O}_{N}\rangle CH$, F. 31°, Kp. 183°, mit Wasserdampf flüchtig, entsteht durch Erhitzen von o-Amidophenol mit Ameisensäure bez. Erhitzen von o-Formylaminophenol auf 160—170°, es wird schon durch Kochen mit Wasser wieder zu Formylaminophenol gespalten; es ist dem isomeren Anthranil (S. 294) ähnlich (B. **36**, 2054); beim Erhitzen mit CH_3J liefert es ein Jodmethylat, F. 183° u. Zers., das durch verd. Salzsäure unter Bildung von n-Methyl-o-amidophenol zerlegt wird. **μ-Methylbenzoxazol,** *Aethenylamidophenol,* Kp. 201°. **μ-Phenylbenzoxazol,** F. 103°, wird auch durch Reduction von Benzoyl-o-nitrophenol erhalten (B. **9**, 1526; **29**, R. 358; A. **210**, 384). **μ-Amidophenyltoluoxazol** $CH_3.C_6H_3(NO)C.C_6H_4NH_2$, F. 188°, entsteht durch Reduction von p-Nitrobenzoyl-m-nitro-p-kresol und bildet durch Combination seiner Diazoverbindung mit β-Naphtol u. dergl. carmoisinrote, säurebeständige substantive Baumwollfarbstoffe.

Oxy- und Thioderivate der Benzoxazole entstehen aus o-Amidophenolen mit $COCl_2$ oder $ClCO_2R$ und CS_2 oder $CSCl_2$, Amidoderivate aus den Thio- oder Oxyverbindungen durch Erhitzen mit Aminen. Wie für die analogen Benzimidazolverbindungen (S. 802) kommen für diese Substanzen je 2 Formeln in Betracht:

$C_6H_4\langle{}^{O}_{N}\rangle C.(OH)$,	$C_6H_4\langle{}^{O}_{N}\rangle C(SH)$,	$C_6H_4\langle{}^{O}_{N}\rangle C(NH_2)$
$C_6H_4\langle{}^{O}_{NH}\rangle CO$,	$C_6H_4\langle{}^{O}_{NH}\rangle C{:}S$,	$C_6H_4\langle{}^{O}_{NH}\rangle C{:}NH$
μ-Oxybenzoxazol,	μ-Thiobenzoxazol,	μ-Amidobenzoxazol.

Von den beiden Formen des μ-Oxybenzoxazols leiten sich isomere Alkylverbindungen ab, die man als *Lactim-* und *Lactam*aether oder O- oder N-Alkylderivate unterscheiden kann; ähnliche Verhältnisse zeigen sich bei den Amidobenzoxazolen.

μ-Oxybenzoxazol, *Carbonylamidophenol* $C_7H_5NO_2$, F. 137°, entsteht auch durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Salicylhydroxamsäure (Beckmann'sche Umlagerung) (C. 1907 I, 633); es ist unlöslich in Alkalien, mit Jodaethyl giebt es ein n-Aethylderivat: **n-Aethylbenzoxazolon** $C_6H_4(ON.C_2H_5)CO$, F. 29°; **μ-Aethoxybenzoxazol** $C_6H_4(NO)COC_2H_5$ entsteht aus Imidokohlensäureaether mit o-Amidophenol (B. **19**, 2655); n-Benzoylcarbonylamidophenol $C_7H_4O_2N(COC_6H_5)$, F. 174° (C. 1898 I, 1277). Ein **Dibromcarbonylamidophenol** $C_6H_2Br_2(CO_2NH)$, F. 255°, entsteht aus Salicylsäureamid (S. 322) mit KOBr (C. 1900 I, 256). **μ-Thiobenzoxazol** C_7H_5NSO, F. 193—196°, löslich in Alkalien und Ammoniak, entsteht aus HCl-Amidophenol mit Kaliumxanthogenat, ferner aus o-Oxyazobenzol mit CS_2 neben **μ-Anilidobenzoxazol** $C_7H_5N_2O.(C_6H_5)$, F. 137°, das sich auch aus dem Thiobenzoxazol durch Erhitzen mit Anilin bildet. **μ-Amidobenzoxazol** $C_7H_6N_2O$, F. 130°, isomer mit o-Phenylenharnstoff (S. 802), entsteht aus o-Oxyphenylsulfoharnstoff durch H_2S-Abspaltung mittelst HgO.

9. Thiazole oder **Thio[b]monazole:** $\begin{array}{l} N{=}CH^{(\mu)} \\ (\beta)\dot{C}H{=}CH_{(\alpha)} \end{array}\!\!>\!S.$

Wie die Oxazole aus Carbonsäureamiden, so entstehen die Thiazole oder *Thio*-[b]-*monazole* aus den Thioamiden mit α-Halogenaldehydo- und -ketoverbindungen (vgl. S. 767):

$$\begin{array}{l} HC{:}O \\ H_2\dot{C}Cl \end{array} + \begin{array}{l} HN \\ HS \end{array}\!\!>\!C.CH_3 \longrightarrow \begin{array}{l} HC{-}N \\ H\ddot{C}{-}S \end{array}\!\!>\!C.CH_3$$

Chloraldehyd Thiacetamid μ-Methylthiazol.

Der Bildung von Thiophenen aus 1,3-Dicarbonylverbindungen (S. 709) analog entstehen Thiazole aus acylirten α-Aminoketonen durch Erhitzen mit Schwefelphosphor (B. **43**, 1283):

$$\begin{array}{l} CH_2{-}NH \\ CH_3\dot{C}O \end{array}\!\!>\!CO.CH_3 \xrightarrow{P_2S_5} \begin{array}{l} CH{-}N \\ CH_3\ddot{C}{-}{-}S \end{array}\!\!>\!C.CH_3.$$

Ferner erhält man Thiazol und seine Homologen aus μ-Amidothiazolen (S. 807) durch salpetrige Säure und Alkohol wie aus den Anilinen die Benzolkohlenwasserstoffe.

Verhalten: Wie das Thiophen vom Benzol kann man das Thiazol vom Pyridin (s. d.) ableiten, indem man eine CH=CH-Gruppe durch S ersetzt denkt (S. 716). Die Thiazole zeigen dementsprechend eine ähnliche Uebereinstimmung in ihren physikalischen und zum Teil auch in ihren chemischen Eigenschaften mit den Pyridinen wie die Thiophene mit den Benzolen. Die Thiazole sind tertiäre Basen und bilden mit Jodalkyl Additionsproducte. Gegen Oxydationsmittel sind sie im allgemeinen beständig.

Thiazol C_3H_3NS, Kp. 117°, Geruch wie Pyridin, entsteht aus μ-Amidothiazol mit N_2O_3 und Alkohol; $C_3H_3NS.HCl.AuCl_3$, F. 248—250° u. Zers.; $C_3H_3NS.HgCl_2$, F. 202—204°. α-**Methylthiazol** $C_3H_2(CH_3)NS$, Kp. 232°, aus der Amidoverbindung, sowie aus Methyloxythiazol durch Zinkstaubdestillation (A. **250**, 279); das isomere μ-**Methylthiazol**, Kp. 128°, Geruch wie Picolin (s. d.), entsteht aus Monochloracetaldehyd und Thiacetamid. α,μ-**Dimethylthiazol**, Kp. 153°, aus Chloraceton und Thiacetamid, sowie aus Acetaminoaceton und P_2S_5 (s. o.), wird durch Reduction mit Natrium und Alkohol zu Aethylpropylamin und Schwefelwasserstoff gespalten; es condensirt sich ähnlich den α-methylirten Pyridinen mit Formaldehyd zu einem »Alkin« $C_3HNS(CH_3)(CH_2.CH_2OH)$ (B. **27**, 1009). **Trimethylthiazol** $C_3(CH_3)_3NS$, Kp. 167°, α-**Phenylthiazol**, F. 52°, Kp. 273°. α-**Phenyl-μ-methylthiazol**, F. 81°, α-**Methyl-μ-phenylthiazol**, Kp. 283°, und α,μ-**Diphenylthiazol**, F. 104°, aus Acetaminoacetophenon, Benzoylaminoaceton und Benzoylaminoacetophenon mit P_2S_5. **Triphenylthiazol**, F. 87°, aus Thiobenzamid und Bromdesoxybenzoïn oder Desylbromid.

Halogenthiazole erhält man aus Diazothiazolen (s. d.) mit conc. Halogenwasserstoffsäuren: μ-**Chlorthiazol**, Kp. 145°, μ-**Bromthiazol**, Kp. 171°.

μ-Amidothiazole entstehen aus α-Halogenketoverbindungen mit Thioharnstoffen (*Pseudoform*):

$$\begin{array}{l} CH_3.CO \\ H_2\dot{C}Cl \end{array} + \begin{array}{l} NH \\ HS \end{array}\!\!>\!C{-}NH_2 \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3.C{-}N \\ H\overset{\|}{C}{-}S \end{array}\!\!>\!C.NH_2$$

β-Methyl-μ-amido-thiazol.

Mit sym. Dialkylthioharnstoffen bilden sich Substanzen, die vom *Imidothiazolin* abzuleiten sind; über isomere Monalkylamidothiazole s. A. **265**, 110. — Die Amidothiazole sind den Anilinen ähnlich; sie können in Diazo-

verbindungen und über diese in Halogenthiazole, Thiazole, Thiazolazofarbstoffe u. s. f. übergeführt werden.

μ-Amidothiazol $C_3H_2(NH_2)NS$, F. 90°, wird aus Dichloraether und Thioharnstoff dargestellt; sein Nitrat giebt mit N_2O_3 **Diazothiazolhydrat** $C_3H_2(.N:NOH)NS$, das mit Resorcin, Naphtol u. s. w. gelbe bis braune Azofarbstoffe bildet (A. **246**, 40). **Methyl-μ-amidothiazol** $C_3H(CH_3)(NH_2)NS$, F. 42°, Kp.$_{30-40}$ 136°, aus Chloraceton mit Thioharnstoff oder Rhodanammonium (B. **20**, 3127); **Phenyl-μ-amidothiazol** $C_3H(C_6H_5)(NH_2)NS$ aus ω-Chloracetophenon (A. **261**, 14). **β,n-Dimethyl-μ-methylimidothiazolin** $\begin{array}{l}HC-S\\CH_3\ddot{C}-N.CH_3\end{array}\!\!>C:NCH_3$, F. 96°, entsteht aus Chloraceton und sym. Dimethylthioharnstoff.

Oxythiazole bilden sich aus α-Rhodanketonen mit Alkali:

$$\begin{array}{l}C_6H_5.CO\\H_2\dot{C}.SCN\end{array} \longrightarrow \begin{array}{l}C_6H_5CO\ H_2N\\H_2\dot{C}\text{———}S\end{array}\!\!>CO \longrightarrow \begin{array}{l}C_6H_5.\ddot{C}-N\\HC-S\end{array}\!\!>C(OH)$$

Rhodanacetophenon Carbaminothioacetophenon **α-Phenyl-μ-oxythiazol**, F. 204°.

β-Methyl-μ-oxythiazol $C_3H(CH_3)(OH)NS$, F. 106°, entsteht aus seiner Carbonsäure (s. u.) durch CO_2-Abspaltung, ferner aus Rhodanaceton mit Alkalien (A. **249**, 16; **259**, 297; B. **25**, 3652).

Mercaptothiazole entstehen durch Erhitzen von α-Chlorketonen mit dithiocarbaminsaurem Ammoniak: **β-Methyl-μ-mercaptothiazol** $\begin{array}{l}CH-S\\CH_3\ddot{C}\text{——}N\end{array}\!\!>C.SH$ F. 90°, **β-Phenylmercaptothiazol**, F. 168° (B. **26**, 604).

Thiazolcarbonsäuren: Ihre Ester entstehen durch Condensation von Chloracetessigester, Chloroxalessigester u. dgl. mit Thioamiden:

$$\begin{array}{l}CO_2R.CHCl\\CH_3.\dot{C}O\end{array} + \begin{array}{l}HS\\NH\end{array}\!\!>CCH_3 \longrightarrow \begin{array}{l}CO_2R.C-S\\CH_3.\overset{\|}{C}-N\end{array}\!\!>C.CH_3$$ Dimethylthiazol-α-carbonsäureester.

Ebenso bilden sich die Amido-, Oxy- und Mercaptothiazolcarbonsäuren nach ähnlichen Reactionen wie die Amido-, Oxy-, Mercaptothiazole, wenn man statt der α-Halogen- oder α-Rhodanketone die entsprechenden Ketoncarbonsäurederivate in die Reactionen einführt.

β-Methylthiazol-α-carbonsäure $C_3(CH_3)HNS(COOH)$, F. 257°; ihr Ester entsteht aus Amidomethylthiazolcarbonsäureester (s. u.) durch Ueberführung in Chlorthiazolcarbonsäureester und Reduction des letzteren. **μ-Methyl-α,β-thiazoldicarbonsäure** $C_3(CH_3)(COOH)_2NS$, F. 169° u. Zers., aus Chloroxalessigester und Thiacetamid. **μ-Methyl-β-thiazylessigester** $C_3H(CH_3)(CH_2.CO_2R)NS$, Kp. 239°, entsteht aus γ-Bromacetessigester und Thiacetamid.

μ-Amidothiazol-β-carbonsäure, Sulfuvinursäure $C_3HSN(NH_2)(COOH)$ $(+2H_2O)$, Zers.-P. 245°, entsteht aus Dibrombrenztraubensäure, ihr Ester, F. 173°, aus Monobrombrenztraubensäureester mit Thioharnstoff (A. **261**, 25). **μ-Amidomethylthiazol-β-carbonsäureester**, F. 175°, aus α-Chloracetessigester und Thioharnstoff, Diazohydrat, F. 100° u. Zers., **μ-Oxy-β-methylthiazolcarbonsäureester** $C_3(OH)(CH_3)SN.COOC_2H_5$, F. 128°, entsteht aus α-Rhodanacetessigester (A. **259**, 284, 298); **μ-Mercapto-β-methylthiazolcarbonsäureester** $C_3(SH)(CH_3)SN.COOC_2H_5$, F. 141°, aus α-Chloracetessigester und dithiocarbaminsaurem Ammoniak (B. **26**, R. 604).

Dihydrothiazole oder Thiazoline entstehen synthetisch aus 1. Alkylenhalogeniden oder β-Halogenalkylaminen und Thioamiden (B. **24**, 783; **29**, 2610):

$$\begin{array}{l}CH_2NH_2\\\dot{C}H_2Br\end{array} + \begin{array}{l}NH\\SH\end{array}\!\!>C.CH_3 \longrightarrow \begin{array}{l}CH_2-N\\\dot{C}H_2-S\end{array}\!\!>C.CH_3.$$

2. Durch Einwirkung von P_2S_5 auf Acidyl-β-bromalkylamide (B **26**, 1328):

$$C_6H_5.C\langle{}^{NH-CH_2}_{O\quad \dot{C}H_2Br} \xrightarrow{P_2S_5} C_6H_5.C\langle{}^{N-CH_2}_{S-\dot{C}H_2}.$$

Die Thiazoline werden viel leichter aufgespalten als die Thiazole. **μ-Methylthiazolin**, Kp. 145°, giebt beim Eindampfen mit Salzsäure β-Amidoaethylmercaptan. **μ-Phenylthiazolin**, Kp. 276°, entsteht aus Benzoyl-β-bromaethylamid mit P_2S_5, sowie aus Amidothiazolin (s. u.) beim Behandeln mit salpetriger Säure in Benzol, ähnlich der Diphenylbildung aus Diazobenzol und Benzol (S. 132; B. **31**, 2833); liefert bei der Oxydation Benzoyltaurin: $\frac{CH_2-S}{\dot{C}H_2-N}\rangle CC_6H_5 \xrightarrow{O} \frac{CH_2-SO_3H}{\dot{C}H_2-NH-COC_6H_5}$ (B. **23**, 158). **α-Methyl-μ-tolylthiazolin** $C_3H_3(CH_3)(C_7H_7)NS$, Kp. 295°, aus β-Brompropyltolylamid und P_2S_5. **Thiazolin-μ-mercaptan** $\frac{CH_2-S}{\dot{C}H_2-N}\rangle CSH$, F. 107°, entsteht aus Bromaethylamin und CS_2 (B. **22**, 1152), sowie durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Aethylenimid (S. 706); wird durch Erhitzen mit Salzsäure in CO_2, H_2S und β-Amidoaethylmercaptan gespalten (B. **31**, 2836).

Amidothiazoline sind die bereits früher besprochenen Alkylenderivate des Pseudosulfoharnstoffs (s. Bd. I), welche grösstenteils durch Umlagerung von Allylthioharnstoffen (*Thiosinaminen* s. Bd. I) gewonnen werden: **μ-Amidothiazolin**, *Aethylen-ψ-thioharnstoff* $\frac{CH_2-S}{\dot{C}H_2-N}\rangle CNH_2$, F. 85°, aus Bromaethylthioharnstoff (B. **22**, 1140). **μ-Anilido-α-methylthiazolin**, n-*Phenylpropylen-ψ-thioharnstoff* $C_3H_3(CH_3)NS(NHC_6H_5)$, F. 117°, aus Allylphenylthioharnstoff (B. **22**, 2991). **μ-Piperyl-α-methylthiazolin** $C_3H_3(CH_3)NS(NC_5H_{10})$, Kp. 277°, aus Allylpiperylthioharnstoff (B. **24**, 265). **μ-Methylamido-α,β-diphenylthiazolin** $C_3H_2(C_6H_5)_2NS(NHCH_3)$, F. 155°, entsteht aus Diphenyloxaethylamin (S. 588) mit Methylsenföl (B. **28**, 1900).

Derivate des Tetrahydrothiazols sind **β,μ-Diketothiazolidin** oder **Senfölessigsäure** (I), F. 112°, welche aus Rhodanessigsäure oder Rhodanacetamid beim Eindampfen mit Säuren entsteht (B. **26**, R. 324); **μ,β-Thioketothiazolidin**, *Rhodaninsäure* (II), aus Chloressigsäure und Rhodanammon (s. C. 1903 I, 283; 1908 II, 1038) und **β,μ-Ketoimidothiazolidin**, **Pseudothiohydantoin** (III), F. 71° (s. Bd. I; vgl. C. 1900 II, 182):

$$\text{(I)}\ \frac{CH_2-S}{\dot{C}O.NH}\rangle CO \qquad \text{(II)}\ \frac{CH_2-S}{\dot{C}O.NH}\rangle CS \qquad \text{(III)}\ \frac{CH_2-S}{\dot{C}O.NH}\rangle C{:}NH.$$

β,μ-Imidoketothiazolidinessigsäure, F. 216° u. Zers., aus Chlorbernsteinsäure und Thioharnstoff, giebt durch Abspaltung der NH-Gruppe **β,μ-Diketothiazolidinessigsäure**, F. 169° (B. **27**, R. 742).

10. Benzothiazole.

Benzothiazole, die Analoga der Benzimidazole und Benzoxazole (*Anhydrobasen*) werden 1. aus o-Amidothiophenolen (S. 206) und Carbonsäuren (deren Chloriden oder Anhydriden) durch H_2O-Abspaltung gewonnen (A. W. Hofmann, B. **13**, 1224):

$$C_6H_4\langle{}^{SH}_{NH_2} + COOH.R \xrightarrow{-2H_2O} C_6H_4\langle{}^{S}_{N}\rangle C.R.$$

2. Aus Säureaniliden durch Erhitzen mit Schwefel oder Thioaniliden durch Oxydation mit Ferricyankalium:

$$C_6H_5{-}N\!\!\searrow\!\!\underset{HS\nearrow}{}C.C_6H_5 \xrightarrow{O} C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C.C_6H_5$$

Thiobenzanilid — μ-Phenylbenzothiazol.

Auch aus Benzylamin bildet sich beim Erhitzen mit Schwefel Phenylbenzothiazol, indem zunächst unter H_2S-Entwickelung Thiobenzanilid entsteht, das in obigem Sinne weiter reagirt (A. **259**, 300).

Analog bilden sich aus Arylthioharnstoffen durch Einwirkung von Brom in Chloroformlösung cycl. Phenylen-ψ-thioharnstoffe bez. μ-Amidobenzothiazole (B. **36**, 3121):

$$NH_2.C\langle{}^{NC_6H_5}_{SH} \rightarrow NH_2.C\langle{}^{N}_{S}\rangle C_6H_4,\ C_6H_5NH.C\langle{}^{NC_6H_5}_{SH} \rightarrow C_6H_5NH.C\langle{}^{N}_{S}\rangle C_6H_4.$$

Aus as. Alkylarylthioharnstoffen entstehen Abkömmlinge des *Iminobenzothiazolins* (B. **43**, 1519).

Die Benzothiazole sind schwach basische Körper von *chinolinartigem* Geruch. Durch Schmelzen mit Kali werden sie in Amidothiophenole und Carbonsäuren zerlegt. — Verschiedene Benzothiazolderivate sind wichtig als *substantive Baumwollfarbstoffe.*

Benzothiazol. *Methenylamidothiophenol* $C_6H_4(NSCH)$, Kp. 234°, entsteht 1. aus o-Amidothiophenol und Ameisensäure, 2. aus Formanilid und Schwefel, 3. aus Dimethylanilin beim Erhitzen mit Schwefel (vgl. B. **31**, 3164), 4. aus o-Nitrophenylthioglycolsäure beim Erhitzen mit conc. Natronlauge (M. **28**, 270). Durch Benzoylchlorid und Natronlauge wird das Benzothiazol analog wie das Benzimidazol (S. 800) in Dibenzoyl-o-amidothiophenol und Ameisensäure gespalten (B. **38**, 3430):

$$C_6H_4\langle{}^{S}_{N}\rangle CH + 2C_6H_5COCl + 2NaOH = C_6H_4\langle{}^{S.COC_6H_5}_{NH.COC_6H_5} + 2NaCl + HCO_2H.$$

Isomer mit Benzothiazol ist das **Benzisothiazol** $C_6H_4\langle{}^{CH}_{N}\rangle S$, Kp. 242°, das durch Reduction des o-Nitrobenzylesters der Carbaminthiolsäure oder des o-Nitrobenzylmercaptans (S. 245) entsteht und beim Erhitzen mit Phenylhydrazin oder Hydrazinhydrat zum Phenylhydrazon bez. Azin des o-Amidobenzaldehyds aufgespalten wird (B. **31**, 2185).

μ-Methylbenzothiazol $C_6H_4(NSC_2H_3)$, Kp. 238°, **μ-Phenylbenzothiazol,** *Benzenylamidothiophenol,* F. 114°. **μ,p-Amidophenyl-p-toluthiazol, Dehydrothiotoluidin** $CH_3.C_6H_3\langle{}^{N}_{S}\rangle C.C_6H_4NH_2$, F. 191°, entsteht aus Thiotoluidin (S. 207), sowie aus Amidobenzyl-p-toluidin (C. 1899 II, 950) beim Erhitzen mit Schwefel; sein *Trimethylammoniumchlorid*derivat ist der Farbstoff **Thioflavin**; durch weiteres Erhitzen mit Thiotoluidin und Schwefel entsteht aus Dehydrothiotoluidin: $CH_3C_6H_3\langle{}^{S}_{N}\rangle C.C_6H_3\langle{}^{S}_{N}\rangle C.C_6H_4NH_2$, die Base des Farbstoffs **Primulin** (vgl. a. B. **32**, 3537).

Eine Reihe von Benzothiazolderivaten sind aus dem sog. **Chlorphenylsenföl** oder **μ-Chlorbenzothiazol** $C_6H_4\langle{}^{S}_{N}\rangle CCl$, F. 24°, Kp. 248°, erhalten worden, das aus Phenylsenföl mit PCl_5 entsteht. Chlorphenylsenföl liefert durch Reduction Benzothiazol, mit Alkohol μ-Oxybenzothiazol, mit $NaOC_2H_5$ μ-Aethoxybenzothiazol, mit NaSH Sulfhydro-, mit NH_3 Amido-, mit $NH_2C_6H_5$ Anilidobenzothiazol. **μ-Oxybenzothiazol** $C_6H_4(NSCOH)$, F. 136°, entsteht auch

aus Chlorkohlensäureester mit Amidothiophenol. μ-**Aethoxybenzothiazol**, *Aethoxysenföl* $C_6H_4(NSCOC_2H_5)$, F. 25°, Kp. über 360°, entsteht auch aus Phenylthiourethan (S. 103) durch Oxydation mit Ferricyankalium. μ-**Sulfhydrobenzothiazol** $C_6H_4(NSC.SH)$, F. 179°, wird auch aus Amidothiophenol mit CS_2, ferner aus Azobenzol mit CS_2, aus Phenylsenföl mit S u. a. m. gewonnen (B. **24**, 1403). μ-**Amidobenzothiazol** $C_6H_4(NSC.NH_2)$, F. 129°, und μ-**Anilidobenzothiazol** $C_6H_4(NSC.NHC_6H_5)$, F. 159°, entstehen auch aus Phenyl- und 1,4-Diphenylthioharnstoff mit Brom in Chloroform (s. o. S. 809), das Amidobenzothiazol ferner noch beim Erhitzen von Phenylthiosemicarbazid (S. 105) mit Salzsäure (B. **36**, 3134), das Anilidobenzothiazol aus Azobenzol und Phenylsenföl (B. **24**, 1410). Das Amidobenzothiazol liefert mit Jodmethyl das n-**Methyliminobenzothiazolin** $C_6H_4\langle{N(CH_3) \atop S}\rangle C{:}NH$, F. 123°, das auch aus as-Methylphenylthioharnstoff und Brom erhalten wird (B. **43**, 1519).

Benzothiazolcarbonsäure $C_6H_4(NSC)CO_2H$, schmilzt bei 108° unter Zerfall in CO_2 und Benzothiazol; sie entsteht durch Oxydation von Thiooxanilsäure $C_6H_5NH.CSCO_2H$ (S. 109) mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung (B. **37**, 3710).

Durch Erhitzen von Acetanilid mit Schwefel entsteht **Bisbenzothiazol** $C_6H_4\langle{N \atop S}\rangle C.C\langle{N \atop S}\rangle C_6H_4$ (B. **29**, R. 87).

Dem Thiazol entspricht der hypothetische Kern des **Selenazols** ${N{=}CH \atop CH{=}CH}\rangle Se$, von welchem einige Derivate auf ganz ähnlichem Wege wie die analogen Thiazolderivate dargestellt worden sind. μ-**Methylselenazolin** ${N{=}C(CH_3) \atop CH_2{-}CH_2}\rangle Se$, Kp. 161°, wird aus Di-acetamidoaethyldiselenid $(CH_3.CO.NH.CH_2.CH_2Se)_2$ durch Behandeln mit PCl_5 gewonnen und ist ein pyridinähnlich riechendes Oel (B. **25**, 3048). μ-**Imidotetrahydroselenazol**, *Aethylen-ψ-selenharnstoff* ${NH{-}C(NH) \atop CH_2{-}CH_2}\rangle Se$, Oel, aus Bromaethylamin und Selencyankalium (B. **23**, 1003).

Die folgenden 4 Gruppen der Pyrrodiazole oder Triazole lassen sich in 2 Familien trennen: 1. Gruppen mit benachbarten N-Gliedern; 2. Gruppen mit getrennten N-Gliedern. Die Stammkörper der Pyrro-$[aa_1]$- und -[ab]-diazole einerseits und der Pyrro-$[ab_1]$- und -$[bb_1]$-diazole andrerseits scheinen in eins zusammenzufallen: man kann sie als v-(benachbartes) Triazol und s-(symmetrisches) Triazol unterscheiden und ihre Fähigkeit zur *Desmotropie* durch folgende Formeln wiedergeben (vgl. C. 1902 I, 426; B. **35**, 1038).

v-Triazol: ${CH{-}N \atop CH{-}N}\rangle^{H} N$, s-Triazol: ${N{-}CH \atop N{-}CH}\rangle^{H} N$.

Dieselbe Unsicherheit der Formulirung herrscht bei den nur an C-Atomen substituirten Derivaten dieser beiden Stammkörper. — Dagegen sind mit Sicherheit die 4 durch die Theorie geforderten Gruppen in ihren n-Alkyl- und n-Arylderivaten zu unterscheiden:

${CH{:}N \atop CH{:}N}\rangle NR$	${CH{:}CH \atop N{=}N}\rangle NR$	${N{:}CH \atop N{:}CH}\rangle NR$	${N{:}CH \atop CH{:}N}\rangle NR$
Pyrro$[aa_1]$diazole	Pyrro[ab]diazole	Pyrro$[bb_1]$diazole	Pyrro$[ab_1]$diazole.

11. Osotriazole oder **Pyrro[aa$_1$]diazole** $\begin{array}{l}CH-N\\ |\ \ H\ \ \rangle N\\ CH-N\end{array}$ bez. $\begin{array}{l}CH=N\\ |\ \ \ \ \rangle NR\\ CH=N\end{array}$ sind nach folgenden Methoden gewonnen worden:

1. Durch Condensation von Stickstoffwasserstoffsäure mit Acetylen oder α-Acetylencarbonsäuren beim Erhitzen der Componenten in aetherischer Lösung (B. **43**, 2219; C. 1910 II, 225):

$$\begin{array}{l}CH\\ |||\\ CH\end{array} + \begin{array}{l}HN\\ |\ \ \rangle N\\ N\end{array} \longrightarrow \begin{array}{l}CH-N\\ |\ \ H\ \ \rangle N.\\ CH-N\end{array}$$

Die Ester der Stickstoffwasserstoffsäure vereinigen sich mit Acetylen und α-Acetylencarbonsäuren zu Derivaten des Pyrro[ab]diazols (S. 814).

2. Durch Condensation von Diazomethan mit einigen Abkömmlingen der Blausäure wie Chlor- und Bromcyan, Dicyan und Cyanameisensäureester (C. 1907 II, 1491, 1738; 1910 I, 1532):

$$\begin{array}{l}R.C\equiv N\\ +\ \ \diagup\!\!-\!\!N\\ H_2C\!-\!N\!\!\diagup\end{array} \longrightarrow \begin{array}{l}RC-N\\ |\ \ H\ \ \rangle N.\\ HC-N\end{array}$$

3. Aus den Osazonen von o-Diketoverbindungen oder den Oxydationsproducten der Osazone, den Osotetrazinen, durch Kochen mit Säuren oder Destillation:

$$\begin{array}{l}C_6H_5.C=N-NHC_6H_5\\ |\\ C_6H_5.C=N-NHC_6H_5\end{array} \longrightarrow \begin{array}{l}C_6H_5.C=N-NC_6H_5\\ |\quad\quad |\\ C_6H_5.C=N-NC_6H_5\end{array} \longrightarrow \begin{array}{l}C_6H_5.C=N\\ |\quad\quad\ \rangle NC_6H_5\\ C_6H_5.C=N\end{array}$$

Benzilosazon — Benzilosotetrazin — Triphenylosotriazol.

In ähnlicher Weise entstehen n-Dibenzoylamidoosotriazole durch Umlagerung von Dibenzoylosotetrazinen beim Erhitzen für sich oder mit Salzsäure. Die durch Abspaltung der Benzoylgruppen erhaltenen n-Amidoosotriazole liefern mit salpetriger Säure unter Entwicklung von Stickoxydul Osotriazole (B. **42**, 659; J. pr. Ch. [2] **78**, 544):

$$\begin{array}{l}CH_3.C:N.N.COC_6H_5\\ |\quad\quad |\\ CH_3.C:N.N.COC_6H_5\end{array} \xrightarrow{150^0} \begin{array}{l}CH_3.C:N\\ |\quad\quad \rangle N.N(COC_6H_5)_2\\ CH_3.C:N\end{array} \xrightarrow{HCl} \begin{array}{l}CH_3.C:N\\ |\quad\quad \rangle N.NH_2\\ CH_3.C:N\end{array}$$

4. Aus den Hydrazoximen von o-Diketoverbindungen durch H_2O-Abspaltung mit Acetanhydrid oder PCl_5 (S. 156); auch Methylphenylhydrazonoxime von α-Diketonen geben Osotriazole unter Abspaltung von Methylalkohol (Pechmann, A. **262**, 265). Oxydirt man die Hydrazoxime mit N_2O_4 oder HgO in Chloroform, so entstehen *Endoxydihydropyrro*[aa$_1$]*diazole*, die durch Reduction oder Behandlung mit PCl_5 leicht in die Osotriazole übergehen (J. pr. Ch. [2] **57**, 160; C. 1908 II, 1932):

$$\begin{array}{l}CH_3C=NNHC_6H_5\\ CH_3C=NOH\end{array} \xrightarrow{O} \begin{array}{l}CH_3C=N\\ \quad\quad\quad \rangle NC_6H_5\\ CH_3C-N\\ \quad\ \diagdown O\diagup\end{array} \xrightarrow{H} \begin{array}{l}CH_3C=N\\ \quad\quad\quad \rangle NC_6H_5.\\ CH_3C=N\end{array}$$

Verhalten: Osotriazole sind meist alkaloïdartig riechende unzersetzt destillirende, schwach basische Flüssigkeiten; der Imidwasserstoff ist durch Metalle ersetzbar. Aus den n-Phenyltriazolen kann die Phenylgruppe nach Amidirung durch Oxydation abgespalten werden; c-Alkylosotriazole werden durch MnO_4K zu Osotriazolcarbonsäuren oxydirt: überhaupt ist der Osotriazolring gegen die meisten Reagentien beständig.

Osotriazol, v-Triazol $\begin{array}{l}CH-N\\ |\ \ H\ \ \rangle N\\ CH-N\end{array}$, F. 23°, Kp. 204°, hygroskopisch, Silber-

nitrat fällt ein Silbersalz $C_2H_2N_3Ag$, Benzoylchlorid giebt das leicht zersetzliche Benzoyl-v-triazol, F. 100—102°. Das Osotriazol entsteht 1. aus Acetylen und Stickstoffwasserstoffsäure; 2. aus seinen Carbonsäuren (s. u.) beim Erhitzen; 3. aus n-Amidotriazol mit salpetriger Säure.

c-**Phenylosotriazol** $C_6H_5.C_2H_2N_3$, F. 144°, aus seiner Carbonsäure. c,c-**Dimethyl-** und c,c-**Diphenylosotriazol**, F. 70° und 138°, aus den entsprechenden n-Amidoosotriazolen mit salpetriger Säure, ersteres auch aus dem n-Phenyl-c,c-dimethylosotriazol durch Abbau.

n-**Methyl-c-chlorosotriazol** $ClC_2HN_3.CH_3$, $Kp._{32}$ 63°, und n-**Methyl-c-bromosotriazol**, $Kp._{39}$ 63°, aus Diazomethan und Chlor- bez. Bromcyan; explodiren oberhalb 260° heftig (C. 1907 II, 1738).

n-**Phenylosotriazol** $C_2H_2N_3.C_6H_5$, Kp. 224°, aus seiner Carbonsäure oder aus Glyoxalosotetrazon; n-**Phenylmethylosotriazol** $C_2H(CH_3)N_3C_6H_5$, $Kp._{60}$ 150°, aus Methylglyoxal; n-**Phenyldimethylosotriazol** $C_2(CH_3)_2N_3.C_6H_5$, $Kp._{60}$ 192°, aus Dimethylglyoxal; **Triphenylosotriazol** $C_2(C_6H_5)_3N_3$, F. 122°, aus Benzil (B. **21**, 2806).

n-**Amidoosotriazol** $C_2H_2N_3.NH_2$, F. 51°, c,c-**Dimethyl-** und c,c-**Diphenyl-n-amidoosotriazol**, F. 95° und 135°, aus den Dibenzoylosotetrazinen (s. o.); liefern mit salpetriger Säure die entsprechenden Osotriazole. n-**Phenyl-c-amido-c-methylosotriazol** $C_2(CH_3)(NH_2)N_3C_6H_5$, F. 83°, entsteht aus Acetylamidrazonphenylhydrazon $C_6H_5NHN:C(NH_2).C(CH_3):N.NHC_6H_5$ (B. **26**, 2783; **28**, 1283); es liefert eine Diazoverbindung, welche beim Kochen mit Wasser n-**Phenylmethyloxyosotriazol** $C_2(CH_3)(OH)N_3C_6H_5$, F. 141°, mit Cyankalium-Cyankupfer n-Phenylmethylcyantriazol giebt. n-**Phenyldiamidoosotriazol** $C_2N_3(C_6H_5)(NH_2)_2$, F. 143°, aus Oxalenphenylhydrazidamidoxim $C_6H_5NH.N:C(NH_2).C(NH_2):NOH$ zeigt in einigen Punkten Aehnlichkeit mit den aromatischen o-Diaminen (S. 115), indem es mit Eisenchlorid einen *Azin*-ähnlichen blauen Farbstoff, mit o-Diketonen *Chinoxalin*-artige Verbindungen liefert, *Anhydro*basen entstehen nicht, salpetrige Säure liefert eine beständige *Diazo*verbindung, die durch Behandlung mit Natriumacetat in *Phenylosotriazolazimid* $C_6H_5N\langle{N=C—NH \atop N=C—N}\rangle N$ übergeführt wird, die leicht wieder zu der Diazoverbindung aufgespalten wird (vgl. A. **295**, 129).

c-**Methyl-**, -**Dimethyl-** und -**Methylaethyl-n-phenyl-endoxydihydropyrro-[a,a₁]diazol**, F. 67°, 93° und 43°, aus den entsprechenden Hydrazoximen mit HgO (s. o.) geben durch Reduction die entspr. Osotriazole, beim Erhitzen mit Halogenwasserstoffsäuren im Phenylkern halogenirte Osotriazole (C. 1899 II, 432 ff.).

n-**Phenyltriazolaldehyd** $C_2H(CHO)N_3C_6H_5$, F. 70°, wird aus seinem Oxim, F. 115°, erhalten, welches aus Diisonitrosoacetonphenylhydrazon $(HON:CH)_2C:NNHC_6H_5$ entsteht; durch H_2O-Abspaltung bildet das Aldoxim: n-Phenylcyantriazol $C(CN)HN_3C_6H_5$, F. 94°.

Osotriazolcarbonsäuren entstehen 1. synthetisch aus α-Acetylencarbonsäuren und Stickstoffwasserstoffsäure, 2. aus c-Alkylosotriazolen durch Oxydation mit MnO_4K, 3. aus verschiedenen n-Phenylpyrro-[aa_1]- und -pyrro-[ab]-diazolcarbonsäuren durch oxydative Abspaltung der Phenylgruppe, die durch Nitrirung und darauffolgende Reduction angreifbarer gemacht wird.

Osotriazolcarbonsäure $CO_2H.C_2H_2N_3$, F. 219° u. Zers., aus Propiolsäure und N_3H, ferner aus n-Phenylosotriazolcarbonsäure (s. u.), aus n-Phenylpyrro-[ab]diazol-α- und β-carbonsäure (S. 814) und aus Azimidotrichlorphenol oder Bz-Oxytrichlorbenzopyrro-[ab]-diazol (S. 814). Ihr Nitril, F. 114°, entsteht durch Condensation von Dicyan mit Diazomethan (S. 811). n-**Me-**

thylosotriazolcarbonsäure, F. 142° (C. 1907 II, 1491). **c-Phenylosotriazolcarbonsäure**, F. 206° u. Zers., aus Phenylpropiolsäure und N_3H. **n-Phenylosotriazolcarbonsäure** $C_2(CO_2H)HN_3C_6H_5$, F. 192°, wird durch Oxydation von n-Phenylmethyltriazol erhalten; durch Reduction wird sie in Blausäure und Phenylhydrazidoessigsäure zerlegt.

Osotriazoldicarbonsäure $(CO_2H)_2C_2N_3H$, F. 200° u. Zers. in CO_2 und Osotriazol; sie entsteht aus Acetylendicarbonsäure und N_3H, sowie durch Oxydation von Azimidotoluol, von n-Aminophenylpyrro-[ab]-diazoldicarbonsäure und von **c-Methylosotriazolcarbonsäure**, F. 220° u. Zers., deren Ester aus Acetessigesterdiazoanhydrid (S. 826) durch Kochen mit alkohol. Ammoniak entstehen (B. **26**, 2736). **n-Phenylosotriazoldicarbonsäure** $C_2(CO_2H)_2N_3C_6H_5$, F. 236°, aus Phenyldimethyltriazol, giebt leicht ein Anhydrid, F. 184°.

Als Benzoderivate von Osotriazolen sind die sog. **Pseudoazimidobenzole** aufzufassen, denen man ähnliche Constitution zuschreibt wie den Indazolen (S. 785):

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\ \dot{N}\end{matrix}\right\rangle NR \text{ od. } C_6H_4\left\langle\!\!\left\langle\begin{matrix}CH\\ N\end{matrix}\right\rangle\right. NR, \qquad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\\ \dot{N}\end{matrix}\right\rangle NR \text{ od. } C_6H_4\left\langle\!\!\left\langle\begin{matrix}N\\ N\end{matrix}\right\rangle\right. NR$$

Indazole Pseudoazimide.

Pseudoazimide entstehen 1. aus o-Amidoazoverbindungen durch Oxydation (vgl. B. **25**, 901; **27**, 2374 u. a. O.). Die Condensation kann auch mittelst Thionylchlorid (B. **28**, 2201) bewirkt werden. — Ist die Amidogruppe substituirt, so entstehen durch die Oxydation Ammoniumhydroxydverbindungen (B. **20**, 1174; **28**, 328); bisher sind derartige Verbindungen nur aus Basen der Naphtalinreihe gewonnen worden; durch Reductionsmittel kann diese Reaction leicht rückläufig gemacht werden:

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\ N{:}NC_6H_5\end{cases} \xrightarrow{O} C_6H_4\left\{\begin{matrix}N\\ \dot{N}\end{matrix}\right\rangle NC_6H_5; \qquad C_{10}H_6\begin{cases}NHC_6H_5\\ N{:}NC_6H_5\end{cases} \xrightarrow{O} C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}N(OH)(C_6H_5)\\ \dot{N}\end{matrix}\right\rangle NC_6H_5.$$

Aus o-Anilidonaphtalinazobenzoësäure entsteht das betaïnartige Anhydrid:

$$\begin{matrix} & C_6H_5N{-}O{-}{-}{-}{-}\\ & /\,|\,\backslash \qquad\quad |\\ C_{10}H_6 & {-}N{-}NC_6H_4CO\end{matrix}$$

(B. **28**, 333).

2. o-Nitroazokörper liefern bei vorsichtiger Reduction (Schwefelnatrium, Natriumhydrosulfit) zunächst Azimidooxyde oder Aznitrosoverbindungen, welche auch aus o-Nitrohydrazobenzolen durch H_2O-Abspaltung mittelst Eisessig u. a. entstehen (J. pr. Ch. [2] **60**, 104; B. **32**, 3266). Durch Reduction mit $SnCl_2$ und Salzsäure gehen diese Oxyde leicht in Azimide über (B. **36**, 3822; C. 1903 II, 204):

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4\begin{cases}NO_2\\ N{:}NC_6H_5\end{cases}\\ C_6H_4\begin{cases}NO_2\\ NH.NHC_6H_5\end{cases}\end{matrix}\right] \rightarrow C_6H_4\left\{\begin{matrix}(NO)\\ N\end{matrix}\right\rangle NC_6H_5 \longrightarrow C_6H_4\left\{\begin{matrix}N\\ \dot{N}\end{matrix}\right\rangle NC_6H_5.$$

n-Phenyl-ψ-azimidobenzol $C_6H_4(N_3)C_6H_5$, F. 109°, Oxyd $C_6H_4(N_3O)C_6H_5$, F. 72°. **n-Phenyl-ψ-azimidotoluol** $CH_3.C_6H_3(N_3)C_6H_5$, F. 98°, Oxyd, F. 142°. **n,p-Phenol-** und **n,α-Naphtolazimidobenzol**, F. 217—219° und F. 204° (J. pr. Ch. [2] **67**, 580).

Ueber den Abbau des n-Phenyl-ψ-azimidobenzols unter Spaltung des Benzoringes zu Carbonsäuren der Osotriazolreihe s. J. pr. Ch. [2] **58**, 244.

12. Pyrro-[ab]-diazole $\begin{matrix}(\beta)\ (\alpha)\\ CH{=}CH\\ N{=}{=}N\end{matrix}\!\!>NR(n)$: Der Stammkörper dieser Gruppe, das Pyrro-[ab]-diazol ist von dem Osotriazol oder v-Triazol nicht zu unterscheiden (s. S. 810), ebensowenig wie die Verbindungen beider Gruppen mit freier Imidogruppe. N-Substituirte Pyrro-[ab]-diazole sind nach folgenden Methoden gewonnen worden: 1. Einwirkung von Diazobenzolimid (S. 139) und anderer Ester der Stickstoffwasserstoffsäure auf α-Acetylencarbonsäureester für sich oder auf β-Ketonsäureester mit Natriumalkoholat:

$$C_6H_5N\langle N{=}N\rangle + CCO_2R{\equiv}CCO_2R \rightarrow C_6H_5N{-}CCO_2R{\parallel}N{:}N.CCO_2R,\quad C_6H_5N\langle N{=}N\rangle + COCH_3.CH_2CO_2R \rightarrow C_6H_5N{-}CCH_3{\parallel}N{:}N.CCO_2R;$$

auch mit Malonestern, Cyanessigester, Phenylessigester, Benzylcyanid und sogar mit Essig- und Propionsäureester, sowie auch mit Ketonen vereinigt sich Diazobenzolimid zu Oxy- und Amino-pyrro-[ab]-diazolen (B. **35**, 4041; **39**, 3920).

2. Durch Einwirkung von NH_3, Hydrazinen, Semicarbazid oder Hydroxylamin auf Furo-[ab]-diazole (*Diazoanhydride* S. 826) entstehen Pyrro-[ab]-diazole (A. **325**, 152; B. **36**, 3612):

$$\begin{matrix}CO_2RC{:}C(CH_3)\\ N{=}{=}N\end{matrix}\!\!>O \xrightarrow{NH_2X} \begin{matrix}CO_2RC{:}C(CH_3)\\ N{=}{=}N\end{matrix}\!\!>NX.$$

3. Aus am Stickstoff substituirten Azimidobenzolen (*Benzopyrro*-[ab]-*diazolen* S. 816) entstehen durch Abbau des Benzoringes Pyrro-[ab]-diazolcarbonsäuren (A. **311**, 276; **313**, 251):

$$NH_2C_6H_3\left\{\begin{matrix}N(C_6H_5)\\ {-}{-}N\end{matrix}\right\rangle N \rightarrow \begin{matrix}CO_2HC.N(C_6H_5)\\ CO_2HC{-}{-}N\end{matrix}\!\!>N,\quad C_6H_4\left\{\begin{matrix}N(OH)\\ {-}{-}N\end{matrix}\right\rangle N \rightarrow \begin{matrix}CO_2HC.N(OH)\\ CO_2HC{-}{-}N\end{matrix}\!\!>N.$$

n-Phenylpyrro-[ab]-diazol $C_2H_2N_3(C_6H_5)$, F. 56°, aus Acetylen und Diazobenzolimid. **n-Phenyl-α-methylpyrro-[ab]-diazol**, F. 64°, **n,α-Diphenylpyrro-[ab]-diazol**, F. 114°, entstehen leicht aus ihren Carbonsäuren durch Erhitzen.

n-Methyl-α-chlorpyrro-[ab]-diazol $ClC_2HN_3(CH_3)$, flüssig, und **n-Phenyl-α-chlorpyrro-[ab]-diazol**, F. 50°, entstehen aus den α-Oxypyrrodiazolcarbonsäureestern durch Behandlung mit PCl_5, Verseifung und Abspaltung von CO_2; das Chloratom ist leicht beweglich.

Carbonsäuren: **n-Phenyl-α-methylpyrro-[ab]-diazolcarbonsäure** $(CH_3)(CO_2H)C_2N_3(C_6H_5)$, F. 148°, aus Diazobenzolimid und Acetessigester (s. o.) giebt durch Erhitzen Phenylmethylpyrrodiazol, das durch Oxydation **n-Phenylpyrro-[ab]-diazol-α-carbonsäure**, F. 176° u. Zers., liefert; die durch Oxydation der Phenylmethylpyrrodiazolcarbonsäure entstehende **n-Phenylpyrro-[ab]-diazoldicarbonsäure**, F. 150°, welche auch aus Acetylendicarbonsäureester mit Diazobenzolimid, sowie aus n-Phenylazimidoaminobenzol durch Oxydation gewonnen wurde, giebt durch kurzes Erhitzen **n-Phenylpyrro-[ab]-diazol-β-carbonsäure**, F. 151°.

c-Oxypyrro-[ab]-diazole: Die c-Oxypyrro-[ab]-diazole stehen in naher Beziehung zu den Diazocarbonsäureamiden, aus denen sie durch Einwirkung von Alkalien, z. T. schon beim Schmelzen oder beim Erwärmen ihrer Lösungen entstehen:

$$\begin{matrix}N{=}N\\ CH{-}CO\end{matrix}\!\!>NH_2 \rightarrow \begin{matrix}N{=}{=}N\\ CH{:}C(OH)\end{matrix}\!\!>NH \qquad \begin{matrix}N{=}N\\ CO_2R.C{-}CO\end{matrix}\!\!>NH_2 \rightarrow \begin{matrix}N{=}{=}N\\ CO_2RC{:}C(OH)\end{matrix}\!\!>NH$$

Diazoacetamid — α-Oxypyrro-[ab]-diazol — Diazomalonaminsäureester — α-Oxypyrro-[ab]-diazolcarbonsäureester.

Diese eigenartige Umlagerung ist umkehrbar, indem sich die α-Oxypyrrodiazole beim Schmelzen oder beim Erwärmen ihrer Lösungen mehr oder weniger vollständig in die Diazocarbonsäureamide bez. deren Zerfallsproducte umwandeln. Die Leichtigkeit und Geschwindigkeit dieser Isomerisation ist abhängig von den Substituenten; sie verläuft leicht bei den Oxypyrrodiazolcarbonsäureestern und vor allem dessen n-Arylsubstitutionsproducten (A. **373**, 336).

Die Oxypyrro-[ab]-diazole sind stark saure Verbindungen, mit Diazoniumsalzen kuppeln sie zu Oxyazofarbstoffen, mit salpetriger Säure liefern sie Nitrosooxypyrrodiazole, die vielleicht als Oximidopyrrodiazolone aufzufassen sind.

α-Oxypyrro-[ab]-diazol $(HO)C_2H_2N_3$, F. 130° u. Zers., aus Diazoacetamid beim gelinden Erwärmen mit Alkalien, sowie aus seinem Carbonsäureester (s. u.) durch Verseifung und CO_2-Abspaltung. Gegen Alkalien beständig, wird es beim Kochen mit Säuren, wahrscheinlich nach vorhergehender Umlagerung in Diazoacetamid, in Stickstoff, Ammoniak und Glycolsäure gespalten (B. **43**, 2441). **n-Phenyl-α-oxypyrro-[ab]-diazol** $(HO)C_2HN_3(C_6H_5)$, F. 119°, aus Diazobenzolimid und Essigester, sowie aus seiner Carbonsäure (s. u.) schon beim Erwärmen mit Wasser. Durch MnO_4K wird es zur Oxanilsäure $C_6H_5NH.COCOOH$ oxydirt. Mit salpetriger Säure liefert es das gelb gefärbte, zersetzliche n-Phenyloximidopyrro-[ab]-diazolon, Zers.-P. 195°, dessen Salze z. T. in verschiedenfarbigen Formen auftreten. Bemerkenswert ist die Umlagerung des n-Phenylbenzoyloximidopyrrodiazolons, F. 133°, in die n-Phenyltetrazolcarbonsäure (S. 832) (B. **41**, 4055). **n-Phenyl-α-oxy-β-methylpyrro-[ab]-diazol**, aus Methylmalonester, α-Methylacetessigester oder Propionsäureester mit $C_6H_5N_3$ und Natriumalkoholat, wird durch MnO_4K zu Brenztraubensäureanilid $C_6H_5NH.COCOCH_3$ gespalten. **n,β-Diphenyl-α-oxypyrro-[ab]-diazol**, F. 151°, aus Diazobenzolimid und Phenylessigester.

α-Oxypyrro-[ab]-diazolcarbonsäuremethylester (s. o.), F. 143°, wird durch Spaltung des n-Dinitrophenyl-α-oxypyrrodiazolcarbonsäureesters beim Erhitzen mit alkohol. Ammoniak erhalten. Er lagert sich beim Schmelzen oder Kochen mit Alkohol z. T. in den Diazomalonaminsäureester um, aus dem er andererseits durch Behandlung mit Natriumaethylat entsteht. α-Oxypyrro-[ab]-diazolcarbonsäureamid, F. 196°, aus Diazobenzolimid und Malonamid unter Abspaltung von Anilin; geht beim Schmelzen in Diazomalonamid $N_2C(CONH_2)_2$ über. **n-Methyl-** und **n-Phenyl-α-oxypyrro-[ab]-diazolcarbonsäuremethylester**, F. 136° und 74°, aus Methylazid bez. Diazobenzolimid und Malonester.

c-Amidopyrro-[ab]-diazole sind durch Condensation von Diazobenzolimid mit Cyanessigester und Benzylcyanid, sowie aus den Chlorpyrrodiazolen (S. 814) mit Ammoniak oder Aminen erhalten worden. Die am Stickstoff nicht substituirten Amidopyrrodiazole besitzen sauren Character. Mit salpetriger Säure liefern sie normale kuppelungsfähige Diazoverbindungen. Die α-Amidopyrrodiazole sind wie die α-Oxypyrrodiazole durch auffallende Umlagerungserscheinungen ausgezeichnet. So wird das aus n-Phenylchlorpyrrodiazol mit NH_3 entstehende **n-Phenyl-α-amidopyrro-[ab]-diazol**, F. 110°, beim Schmelzen in das isomere **α-Anilinopyrrodiazol**, F. 139°, umgelagert. Analog geht das **n-Phenyl-α-methylaminopyrro-[ab]-diazol**, F. 102°, beim Kochen mit Pyridin unter Platzwechsel der Methylamino- und Anilinogruppe in das **n-Methyl-α-anilinopyrro-[ab]-diazol**, F. 172°, über:

$$\begin{matrix}HC:C(NH_2) \\ \dot{N}{=\!=\!=}N\end{matrix}\!\!>\!NC_6H_5 \rightarrow \begin{matrix}\dot{H}C:C(NHC_6H_5) \\ \dot{N}{=\!=\!=}N\end{matrix}\!\!>\!NH, \quad \begin{matrix}HC:C(NHCH_3) \\ \dot{N}{=\!=\!=}N\end{matrix}\!\!>\!NC_6H_5 \rightarrow \begin{matrix}HC:C(NHC_6H_5) \\ \dot{N}{=\!=\!=}N\end{matrix}\!\!>\!NCH_3.$$

Während diese Umlagerungen nicht umkehrbar sind, lassen sich das n,β-**Diphenyl-α-aminopyrro-[ab]-diazol**, F. 179° (aus Diazobenzolimid und Benzylcyanid), und das **β-Phenyl-α-anilinopyrrodiazol**, F. 167°, durch Schmelzen oder Kochen mit Pyridin bis zu einem bestimmten Gleichgewicht wechselseitig ineinander umlagern. Das gleiche gilt auch für den aus Diazobenzolimid und Cyanessigester entstehenden **n-Phenyl-α-amidopyrro-[ab]-diazolcarbonsäureaethylester**, F. 126°, und den **α-Anilinopyrrodiazolcarbonsäureaethylester**, F. 130°. Die entsprechenden Säuren, F. 142° und 153°, liefern beim Schmelzen unter Abspaltung von CO_2 das gleiche α-Anilinopyrrodiazol (s. o.) (A. **364**, 183).

N-Amino- und n-Oxypyrro-[ab]-diazole: **n-Amino-α-methylpyrro-[ab]-diazol** $(CH_3)C_2HN_3(NH_2)$, F. 70°, aus seiner Carbonsäure, welche aus dem Condensationsproducte des Acetessigesterdiazoanhydrids mit Semicarbazid durch Verseifen entsteht (B. **36**, 3612). **n-Anilino-α-methyltriazol** und seine Carbonsäure entstehen aus Acetessigesterdiazoanhydrid mit Phenylhydrazin etc. (A. **325**, 156). **n-Oxy-α-methylpyrro-[ab]-diazolcarbonsäure**, Zersp. 205°, ist eine zweibasische Säure, ihre Ester entstehen aus Acetessigesterdiazoanhydrid mit Hydroxylamin; sie giebt durch Oxydation **n-Oxypyrro-[ab]-diazoldicarbonsäure** $(CO_2H)_2C_2N_3(OH)+2H_2O$, welche auch durch Oxydation von Benzazimidol (S. 814) erhalten wurde (A. **325**, 162).

Benzopyrro-[ab]-diazole oder **Azimidobenzole** entstehen aus o-Diaminen mit salpetriger Säure (S. 117):

$$C_6H_4\langle{}^{NH_2}_{NH_2} \longrightarrow \left(C_6H_4\langle{}^{N=NOH}_{NH_2}\right) \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{N=}_{NH}\rangle N$$

o-Phenylendiamin — o-Aminodiazobenzol — Azimidobenzol.

Bei substituirtem Benzolkern treten n-substituirte Azimidobenzole in zwei durch Stellung der NR-Gruppe zum Benzolsubstituenten bedingten Isomeren auf: ein Beweis für die unsymmetrische Structur der substituirten Azimidobenzole. Bei freier NH-Gruppe aber scheint sich immer nur eine bevorzugte Lage des H-Atoms einzustellen (vgl. Uramidoazimidobenzoësäuren S. 301 und A. **291**, 313). Die Azoïmidobenzole zeigen nicht mehr die Unbeständigkeit der Diazo- oder Diazoamidoderivate, sondern lassen sich unzersetzt destilliren; der Imidwasserstoff kann durch Alkyle ersetzt werden, die tertiären Basen geben mit Jodalkyl Jodide von Ammoniumbasen, von welchen man einige auch synthetisch aus Monalkylphenylendiaminen mit N_2O_3 erhält (B. **31**, 1469). n-Oxyderivate der Azimidobenzole, **Azimidole**, entstehen aus o-Nitrophenylhydrazinen mit Alkali (B. **27**, 3381; **29**, R. 790; A. **311**, 331):

$$C_6H_4\langle{}^{NH-NH_2}_{NO_2} \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{N(OH)}_{N=\!=}\rangle N.$$

Azimidobenzol $C_6H_4(N_3H)$, F. 98°, isomer mit Diazobenzolimid (S. 139), **[2]n-Phenylazimido-[4]-aethoxybenzol**, F. 108°. **[2]n-Phenylazimido-[5]-aethoxybenzol**, F. 99° (vgl. J. pr. Ch. [2] **53**, 97). **n-Tolylazimidotoluol** $C_7H_6(N_3.C_7H_7)$, F. 95°, aus o-Amidoditolylamin (B. **25**, 1023) ist isomer mit *n-Tolyl-ψ-azimidotoluol* (S. 813), F. 126°.

Benzazimidol $C_6H_4(N_3OH)$, F. 157°, aus o-Nitrophenylhydrazin mit Alkali (s. o.), ist eine ziemlich starke Säure, mit Jodaethyl giebt es das Jodaethylat des n-Aethylazimidobenzols, durch Reduction mit HJ-Säure: Azimidobenzol, durch Oxydation mit MnO_4K: n-Oxypyrro-[ab]-diazoldicarbonsäure (s. o.).

13. Sym-Triazole:

Pyrro-[ab$_1$]- und -[bb$_1$]-**diazole:** $\underset{(4)\,\dot{N}=\!=CH}{(3)\,CH=N-}\!\!>\!NR\ (1)$ (2), (5) und $\underset{\dot{N}=CH}{N=CH}\!\!>\!NR.$

Bei den Stammkörpern dieser beiden Gruppen von Pyrrodiazolen und den Derivaten mit nicht substituirter Imidgruppe ist nicht sicher festgestellt, von welcher Form sie sich ableiten (vgl. S. 810). Bei den n-phenylirten Derivaten lässt sich jedoch ihre Zugehörigkeit zu der einen oder andern Gruppe von Pyrrodiazolen aus ihren Synthesen ersehen:

Bildungsweisen: 1. *Hydrazidine* oder *Amidrazone* (vgl. S. 163, 283): $RC\!<\!^{NNH_2}_{NH_2}$ geben mit Carbonsäureanhydriden Acidylderivate, welche unter Wasseraustritt in Triazole übergehen:

$$\text{I. } RC\!<\!^{N-NH_2}_{NH.COCH_3} \longrightarrow RC\!<\!^{N-NH}_{N=\dot{C}CH_3} \text{ oder } RC\!<\!^{N-\!\!-N}_{NH-\ddot{C}CH_3}$$

$$\text{II. } RC\!<\!^{NNHC_6H_5}_{NHCOCH_3} \longrightarrow RC\!<\!^{N-NC_6H_5}_{N=\dot{C}CH_3};$$

analog reagiren die Hydrazine auch mit Aldehyden und Ketonen.

a) In dieser Weise sind Triazole zuerst von Bladin aus Säurederivaten des *Dicyanphenylhydrazins* $CN.C(NH_2):NNHC_6H_5$ dargestellt worden (B. **18**, 1544; **25**, 183); ähnliche Condensationen zeigen: *Amidoguanidin* $NH_2C\!<\!^{NNH_2}_{NH_2}$, *Phenylamidrazonmethylketon* $CH_3COC\!<\!^{NNHC_6H_5}_{NH_2}$ u. a. m. (B. **26**, 2598, 2782; **27**, 989, 3273; A. **303**, 33).

b) *Acidylthiosemicarbazide* $HS.C(NH_2):NNHCOR$ geben beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt Mercaptotriazole, die durch Oxydation in Triazole übergehen (B. **29**, 2483; C. 1904 II, 1505):

$$\text{I. } \begin{matrix} HS.C=N.NH \\ H_2\dot{N} \quad \dot{C}HO \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} HS.C=N- \\ \dot{N}=CH \end{matrix}\!\!>\!NH \text{ oder } \begin{matrix} HS.C=N- \\ \dot{N}H.CH \end{matrix}\!\!>\!N$$

$$\text{II. } \begin{matrix} HS.C=N.NH \\ RH\dot{N} \quad \dot{C}HO \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} HS.C=N- \\ R\dot{N}-CH \end{matrix}\!\!>\!N.$$

c) Beim Erhitzen von *Säureamiden* mit *Säurehydraziden*, oder noch einfacher von Säureamiden (2 Mol.) mit HCl-Hydrazinen (1 Mol.) entstehen, wahrscheinlich ebenfalls unter Zwischenbildung von Acidylhydrazidinen, Triazole (B. **27**, R. 801; Gaz. chim. ital. **26**, II, 413):

$$\text{I. } HC\!<\!^{NHNH_2}_{O} + NH_2CHO \rightarrow HC\!<\!^{NHNH_2}_{NCHO} \rightarrow CH\!<\!^{NH-N}_{N-\!\!-\overset{\|}{C}H} \text{ od. } HC\!<\!^{N-\!\!-N}_{NH-\overset{\|}{C}H}$$

$$\text{II. } HC\!<\!^{NHNH_2}_{O} + NH(C_6H_5)CHO \longrightarrow HC\!<\!^{N -\!\!-\!\!-N}_{N(C_6H_5).\overset{\|}{C}H}.$$

In ähnlicher Weise entstehen durch Erhitzen von Mono- und Diacylhydrazinen für sich n-Amidotriazole, die durch Einwirkung von salpetriger Säure unter Abspaltung von Stickoxydul in Triazole (wahrscheinlich Pyrro-[bb$_1$]-diazole) übergehen:

$$2CH_3CONHNH_2 \xrightarrow{-2H_2O} CH_3C\!<\!^{N-\!\!-\!\!-N}_{N(NH_2).\overset{\|}{C}.CH_3} \xrightarrow{N_2O_3} CH_3C\!<\!^{N-\!\!-N}_{NH-\overset{\|}{C}.CH_3}.$$

2. Mit dieser Gruppe von Synthesen ist die Bildung von Triazolen (wahrscheinlich Pyrro-[bb_1]-diazolen) aus sym. *Diacidylhydrazinen* mittelst Chlorzinkammoniak verwandt; vgl. die analogen Synthesen der Furo- und Thio-[bb_1]-diazole (S. 825, 827), sowie das Schema der Azolsynthesen (S. 767) (B. **32**, 797):

$$\begin{matrix} NH{-}COCH_3 \\ NH{-}COCH_3 \end{matrix} \xrightarrow{NH_3} \begin{matrix} N{=}C(CH_3) \\ N{=}C(CH_3) \end{matrix}\!>\!NH.$$

3. Aus Triazolonen und Urazolen (S. 821) entstehen Triazole durch Destillation mit P_2S_5, wobei sich als Zwischenproducte geschwefelte Triazole bilden (B. **25**, 225; **27**, R. 408; C. 1899 I, 617):

$$\text{Phenylmethyl-triazolon}\quad \begin{matrix} CO{-}NH \\ N{=}C(CH_3) \end{matrix}\!>\!NC_6H_5 \xrightarrow{P_2S_5} \begin{matrix} CH{=}N \\ N{=}C(CH_3) \end{matrix}\!>\!NC_6H_5 \quad \text{Phenyl-methyltriazol.}$$

Aus Triazolonen mit PCl_5 entstehen Chlortriazole, welche durch Reduction in Triazole übergeführt werden.

4. **Endlich bilden sich n-Amidotriazole durch Umlagerung von N-Dihydrotetrazinen:**

$$\begin{matrix} N{=}CH{-}NH \\ NH{-}CH{=}N \end{matrix} \text{ oder } \begin{matrix} N{=}CH{-}NH \\ N{=}CH{-}NH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} N{=}CH \\ N{=}CH \end{matrix}\!>\!N.NH_2.$$

Diese Umlagerung vollzieht sich beim N-Dihydrotetrazin selbst schon beim Schmelzen, in anderen Fällen beim Erhitzen mit wässeriger oder alkohol. Salzsäure oder conc. Alkalien (vgl. die analoge Umlagerung der Dibenzoylosotetrazine in n-Dibenzoylaminoosotriazole (S. 811).

Verhalten: Triazole sind gleich den anderen Pyrrodiazolen schwach basische, fast neutrale Verbindungen (B. **39**, 1849). Die Platinchloriddoppelsalze verhalten sich ähnlich wie die der Pyrazole (S. 768, Gaz. chim. ital. **26**, II, 417). Der Imidwasserstoff ist durch Metalle ersetzbar. c-Alkyltriazole geben durch Oxydation Triazolcarbonsäuren; in den n-Phenyltriazolen kann die Phenylgruppe, besonders nach Amidirung, durch Oxydation abgespalten werden.

sym-**Triazol** $C_2H_3N_3 = \begin{matrix} N{-}CH \\ |\ \ H \\ N{-}CH \end{matrix}\!>\!N$, F. 121°, Kp. 260°, ist eine schwache Base, Platindoppelsalz $(C_2H_3N_3.HCl)_2PtCl_4$, verliert beim Erhitzen 2HCl; Nitrat, F. 138°; Kupfersalz $(C_2H_2N_3)_2Cu$ aus Triazollösung mit Kupfersulfat. Das sym-Triazol entsteht 1. aus Formamid und Formhydrazid, 2. aus Urazol (S. 821) mit P_2S_5, 3. aus n-Amidotriazol mit N_2O_3, 4. aus seiner Carbonsäure (A. **303**, 55), 5. aus Mercaptotriazol durch Oxydation mit H_2O_2 (B. **29**, 2485), 6. aus n-Phenyl-pyrro-[bb_1]-diazol sowohl als aus n-Phenyl-pyrro-[ab_1]-diazol durch oxydative Abspaltung der Phenylgruppen (C. 1902 I, 426).

c-**Methyltriazol**, F. 94°, aus 1-Phenyl-3-methylpyrro-[ab_1]-diazol durch Abspaltung der C_6H_5-Gruppe (B. **25**, 225). c-**Phenyltriazol**, F. 116°, durch Reduction von n-Phenylbromtriazol mit Natriumamalgam (B. **43**, 1315). c-**Dimethyltriazol**, F. 142°, $Kp._{19}$ 159°, c-**Diaethyltriazol**, F. 66°, Kp. 267°, c-**Diphenyltriazol**, F. 192°, und c-**Difuryltriazol** $(C_4H_3O)_2C_2N_3H$, F. 185°, sind nach den Bildungsweisen 1a und 2 (S. 817), sowie aus den entsprechenden n-Amidotriazolen dargestellt worden. Das c-Diphenyltriazol entsteht auch durch Einwirkung von Säuren auf Benzalbenzhydrazidoxim $C_6H_5C(:NOH)NH.N:CHC_6H_5$ (B. **42**, 4200) sowie aus c-Phenyltetrazol (S. 831) durch Erhitzen.

Pyrro-[bb_1]-diazole: n-**Phenylpyrro-[bb_1]-diazol**, F. 121°, aus Formhydrazid und Formanilid (S. 97), wirkt physiologisch dem Strychnin ähnlich

(C. 1901 II, 125). **n-Methylpyrro-[bb$_1$]-diazol**, F. 121°, aus Formhydrazid und Methylformamid sowie aus seinem Mercaptan mit H_2O_2 (s. u.). **n,c-Diphenylpyrro-[bb$_1$]-diazol**, F. 142°, aus seinem Mercaptan (B. **29**, 2919). **Triphenylpyrro-[bb$_1$]-diazol**, F. 292°, aus Dibenzhydrazidchlorid (S. 280) und Anilin.

Pyrro-[ab$_1$]-diazole: 1(n)-**Methylpyrro-[ab$_1$]-diazol**, F. 20°, Kp. 183°, aus sym-Triazolnatrium und Jodmethyl sowie aus Formylmethylhydrazid und Formamid (C. 1905 II, 490). 1(n)-**Phenylpyrro-[ab$_1$]-diazol**, F. 47°, Kp. 266°, aus seiner Carbonsäure (S. 820). 1(n),5-**Phenylmethyltriazol**, F. 191°, aus seiner Carbonsäure. 1(n),3-**Phenylmethyltriazol**, F. 87°, Kp. 274°, aus Phenylmethyltriazolon (S. 821) mit P_2S_5 (über seine Bildung aus Phenylazoacetaldoxim-n-methylaether (S. 165) durch H_2O-Abspaltung s. B. **35**, 752). 1(n),3-**Diphenyltriazol**, F. 97°, aus Formylbenzamid $C_6H_5CONH.CHO$ und Phenylhydrazin (A. **343**, 229). 1(n),5-**Diphenyltriazol**, F. 91°, aus 1,5-Diphenyl-3-chlortriazol mit HJ-Säure und Phosphor. 1(n),3,5-**Triphenyltriazol**, F. 104°, aus Benzonitril (2 Mol.), Phenylhydrazin (1 Mol.) und Natrium; diese Reaction verläuft wahrscheinlich unter Zwischenbildung eines Hydrazidins $C_6H_5C(NH)N(C_6H_5).N{:}C(NH_2)C_6H_5$; substituirte Phenylhydrazine und Benzonitril reagiren ebenso (J. pr. Ch. [2] **67**, 481).

Halogentriazole entstehen aus den Triazolonen durch Erhitzen mit PCl_5 und $POCl_3$ auf höhere Temperatur, sowie aus den Diazoverbindungen der Amidotriazole mit Halogenwasserstoffsäuren; das Halogen ist in ihnen ähnlich fest wie im Chlorbenzol gebunden und wird erst durch Erhitzen mit HJ + P herausgenommen; **c-Chlor-, c-Brom-, c-Jodtriazol** $C_2HlgH_2N_3$, F. 167°, 189° und 208°, und **c-Methylchlortriazol** $C(CH_3)ClN_3H$, F. 147°, aus den Diazoverbindungen der entsprechenden Amidotriazole (A. **343**, 9). **1-Phenyl-5-chlortriazol**, F. 54°. **1,5-Diphenyl-3-chlortriazol**, F. 96°. **1-Phenyl-3,5-dichlortriazol**, F. 94° (B. **29**, 2671; C. 1897 I, 857).

Oxytriazole s. unten: Triazolone.

Mercaptotriazole aus Acidylthiosemicarbaziden (vgl. Bildungsweise 2) geben durch gelinde Oxydation leicht Disulfide, durch stärkere Oxydation unter S-Abspaltung Triazole: **Mercaptotriazol**, F. 216°, **n-Methyl- und n-Aethylmercaptopyrro-[bb$_1$]-diazol**, F. 168° und 97° (B. **29**, 2484; C. 1904 II, 1505).

c-Amidotriazole werden synthetisch aus Säurederivaten des Amidoguanidins $NH_2C({:}NH)NHNHCOR$ erhalten (S. 817); sie liefern Diazoverbindungen, welche mit Aminen und Phenolen zu Farbstoffen kuppeln, durch Reduction Triazolhydrazine, durch Oxydation Azotriazole, durch Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren Halogentriazole geben (A. **343**, 1): **Amidotriazol** $C_2(NH_2)H_2N_3$, F. 159°, aus Formylamidoguanidin, sowie aus Amidotriazolcarbonsäure; **Amidomethyltriazol** $C_2(CH_3)(NH_2)N_3H$, F. 148° (A. **303**, 33). **Amido-n-phenyltriazol**, F. 150°, s. C. 1899 I, 880.

Anilido-n-phenyltriazol $C_2H(NHC_6H_5)N_3C_6H_5$, F. 213°, bildet sich aus Amidodiphenylguanidin mit Ameisensäure (B. **33**, 1067). **1,4-Diphenyl-3-anilidodihydrotriazol** (s. u.), F. 128°, aus Triphenylguanidin und Formaldehyd, sowie seine Homologen gehen durch gelinde Oxydation unter Abspaltung von zwei H-Atomen in bicyclische sog. *Endiminodihydrotriazole* über, die auch direct durch Condensation von Triarylguanidinen mit Carbonsäuren oder deren Chloriden erhalten werden:

```
N=====C\                              N=====C                       N=C—NHC6H5
| C6H5NHNHC6H5   —2H2O→    | C6H5N  NC6H5   ←—2H—    ¦     >NC6H5 .
C6H5NH + HCOOH               C6H5N— HC                   C6H5N—CH2
```

Die Endiminodihydrotriazole sind gelb gefärbte Verbindungen von stark basischen Eigenschaften, die durch Aetzalkalien leicht unter Rück-

bildung der Componenten aufgespalten werden (B. **38**, 856, 4049). Die Nitrate der Endiminodihydrotriazole sind durch besondere Schwerlöslichkeit ausgezeichnet; speciell ist das 1,4-**Diphenyl-endanilido-dihydrotriazol** (s. o.), F. 189°, unter dem Namen *Nitron* zum qualitativen Nachweis und zur gravimetrischen Bestimmung der Salpetersäure empfohlen worden (B. **38**, 861).

In analoger Weise sind durch Condensation von Carbonsäuren und deren Chloriden mit Diarylsemicarbaziden und Diarylthiosemicarbaziden *Endoxy-* und *Endothiodihydrotriazole* erhalten worden (J. pr. Ch. [2] **67**, 201).

n-Amidotriazole (n-Amidopyrro-[bb_1]-diazole bilden sich durch Erhitzen von Mono- und Diacylhydrazinen (S. 818), sowie durch Umlagerung von N-Dihydrotetrazinen (S. 818). **n-Amidotriazol** $C_2H_2N_3(NH_2)$, F. 83°, durch Erhitzen von Formylhydrazin auf 210—220°, durch Schmelzen von N-Dihydrotetrazin und dessen Carbonsäuren, sowie aus der n-Amidotriazoldicarbonsäure (s. u.) (B. **41**, 3168). **n-Amidodimethyl-, -diaethyl- und -diphenyltriazol**, F. 199°, 167° und 258°. n-Amidodimethyltriazol entsteht auch aus Acethydroxamsäurechlorid und Hydrazin (B. **40**, 1677). Die n-Amidotriazole liefern mit salpetriger Säure unter Abspaltung von Stickoxydul Triazole. Mit Aldehyden und Ketonen condensiren sie sich gleich substituirten Hydrazinen unter Wasserabspaltung: Benzyliden-n-amidotriazol $C_6H_5CH{:}N.N_3C_2H_2$, F. 170°; mit 1,3-Diketonen und β-Ketonsäureestern entstehen bicyclische Verbindungen, die einen combinirten Triazol- und Pyridazinring enthalten (B. **42**, 2594):

```
CH3.CO + H2N——N—CH\           —2H2O     CH3.C==N——N—CH\
                     >N      ——————>                    >N
ĊH2——CO  HĊ==N/                         HĊ:C(CH3).Ċ==N/
ĊH3                                     Dimethyltriazopyridazin.
```

Triazolcarbonsäuren: **Triazol-3-carbonsäure** $C_2H_2(COOH)N_3$, F. 137° u. Zers., durch Oxydation aus Methyltriazol und aus n-Amidophenyltriazolcarbonsäure mit MnO_4K. **1(n)-Phenyltriazol-3-carbonsäure** $C_2H(COOH)N_3.C_6H_5$, F. 184°, aus Phenylmethylpyrro-[ab]-diazol, sowie durch Abspaltung von CO_2 aus **n-Phenyltriazol-3,5-dicarbonsäure** $C_2(COOH)_2N_3C_6H_5$, die durch Oxydation von **1-Phenyl-5-methyltriazol-3-carbonsäure** $C_2(CH_3)(COOH)N_3.C_6H_5$, F. 177°, dargestellt wird; letztere bildet sich durch Verseifen ihres Nitrils, des **1-Phenyl-5-methyl-3-cyantriazols**, F. 109° (aus Dicyanphenylhydrazin mit Acetanhydrid S. 817) oder durch gemässigte Oxydation des **1-Phenyl-5-methyl-3-acetyltriazols**, F. 89° (aus Phenylamidrazonmethylketon mit Acetanhydrid S. 817).

c-Amidotriazolcarbonsäure $C_2(NH_2)(COOH)N_3H$, F. 182° unter CO_2-Abspaltung, entsteht aus Oxalylamidoguanidin, sowie neben der **n-Amidotriazoldicarbonsäure** $C_2(CO_2H)_2N_3(NH_2) + H_2O$, F. 77° u. Zers., durch Erwärmen von N-Dihydrotetrazindicarbonsäure (s. u.) mit conc. Kalilauge; sie liefert eine Diazotriazolcarbonsäure, die beim Erwärmen mit Alkohol Triazol giebt (A. **303**, 51; B. **40**, 1194).

Bistriazole werden aus Cyanhydrazin und -phenylhydrazin (B. **26**, 2389) mit Säuren (bez. deren Anhydriden) gewonnen (B. **21**, 3063; **30**, 1194):

```
C6H5.NH.N\        /N—NHC6H5                               /——————N=C——C=N——————\
          >C——C<             + (CH3CO)2O  ————>  C6H5N<                          >NC6H5
     NH2/        \NH2                                     \C(CH3)=N   N=C(CH3)/
 Cyanphenylhydrazin                                       Bisphenylmethyltriazol.
```

Bistriazol $(C_2H_2N_3)_2$, aus Cyanhydrazin und Ameisensäure, ist eine über 300° sublimirende Verbindung.

Triazolone, Ketoderivate von Dihydrotriazolen, die auch in tautomerer Form als Oxytriazole reagiren (vgl. Pyrazolone S. 777 und C. 1897 II, 269), entstehen:

1. Aus Acetylurethan mit Phenylhydrazinen (Andreocci B. **22**, R. 737):

$$\begin{matrix}CH_3CO \\ NH{-}COOR\end{matrix} + NH_2NHC_6H_5 \rightarrow \begin{matrix}CH_3C{=\!=}N \\ NH{-}CO\end{matrix}\!\!>\!NC_6H_5 \text{ od. } \begin{matrix}CH_3C{=\!=}N \\ N{=}C(OH)\end{matrix}\!\!>\!NC_6H_5;$$

die Reaction erinnert an die Bildung des Phenylmethylpyrazolons aus Acetessigester und Phenylhydrazin.

2. Isomere 1,3-Triazolone entstehen aus Säurederivaten des Phenylsemicarbazids durch Erwärmen mit verdünnter Alkalilauge (B. **29**, 1946; **31**, 378):

$$C_6H_5N\!<\!\begin{matrix}COCH_3 \\ NHCONH_2\end{matrix} \longrightarrow C_6H_5N\!<\!\begin{matrix}C(CH_3){:}N \\ NH{-\!-}CO\end{matrix} \text{ oder } C_6H_5N\!<\!\begin{matrix}C(CH_3){:}N \\ N{=\!=}C(OH)\end{matrix}.$$

3. Durch Einwirkung von sym-Acidylphenylhydrazinen auf Carbaminsäurechlorid entstehen Carbaminsäurederivate von Triazolonen oder Oxytriazolen, aus denen die letzteren durch Verseifen gewonnen werden. Die Reaction versagt beim Benzoylphenylhydrazin, tritt aber beim Hexahydrobenzoylphenylhydrazin wieder ein (B. **36**, 1092):

$$\begin{matrix}NH\,CHO \\ C_6H_5NH\end{matrix} + 2NH_2COCl \rightarrow \begin{matrix}N{=}CH \\ C_6H_5N{-}CO\end{matrix}\!\!>\!N.CONH_2\ (?) \rightarrow \begin{matrix}N{=}CH \\ C_6H_5N{-}CO\end{matrix}\!\!>\!NH.$$

4. Schliesslich gewinnt man Triazolone auch durch Condensation von Aldehyden mit Semicarbaziden bei Gegenwart eines Oxydationsmittels oder mit Phenylazocarbamiden oder Azodicarbonamid (C. 1898 II, 199; 1900 I, 818):

$$C_6H_5NH.NH.CO.NH_2 \rightarrow C_6H_5N{:}NCONH_2 + C_6H_5CHO \rightarrow C_6H_5N\!<\!\begin{matrix}NH{-\!-}CO \\ C(C_6H_5){:}N\end{matrix}.$$

Entsprechend ihrer Formulirung als Oxytriazole reagiren die Triazolone meist als Säuren, mit P_2S_5 geben sie Triazole, mit PCl_5: Chlortriazole.

1,3-**Triazolon**, 1,3-*Oxytriazol* NH.NH.CO.N:CH oder NH.N:C(OH).N:CH, F. 234°, wird aus Acetonsemicarbazon und Ameisensäure, sowie aus Oxytriazolcarbonsäure gewonnen, die aus Diazotriazolcarbonsäure (S. 820) mit verdünnter Schwefelsäure entsteht (B. **31**, 2444); es ist eine Säure. 1-**Phenyl**-3-**triazolon** aus Phenylsemicarbazid und Ameisensäure, sublimirt und schmilzt bei sehr hoher Temperatur. 1-**Phenyl**-5-**triazolon**, F. 183°, wird aus Formylphenylhydrazid mit Carbaminsäurechlorid (s. o.) sowie aus seiner Carbonsäure, der 1-**Phenyl**-5-**triazolon**-3-**carbonsäure** erhalten, die durch Oxydation mit MnO_4K aus 1-**Phenyl**-3-**methyl**-5-**triazolon**, F. 167°, Kp. über 300°, entsteht (B. **24**, R. 203); letzteres wird auch aus Acetphenylhydrazid mit NH_2.COCl gewonnen. c-**Phenyltriazolon** C_6H_5C:N.NH.CO.NH oder C_6H_5 C:N.CONH.NH, F. 322°, entsteht durch Erhitzen von Benzalsemicarbazon mit Eisenchlorid in alkohol. Lösung (C. 1900 I, 818).

Diketoderivate des Tetrahydrotriazols sind die **Urazole**, welche durch Erhitzen von Harnstoff und Harnstoffderivaten, wie Allophansäureester, Biuret u. s. w., mit Hydrazinsalzen entstehen:

$$\text{Biuret } \begin{matrix}CO{-}NH_2 \\ NH{-}CO{-}NH_2\end{matrix} \xrightarrow[-2NH_3]{NH_2.NH_2} \begin{matrix}CO{-}NH \\ NH{-}CO\end{matrix}\!\!>\!NH \text{ Urazol.}$$

Urazol, 3,5-*Diketotriazolidin* $C_2H_3O_2N_3$, F. 244°, entsteht auch aus Hydrazodicarbonamid NH_2.CO.NH.NH.CO.NH_2 (A. **283**, 16); Urazol ist eine starke einbasische Säure, durch Destillation mit P_2S_5 bildet es Triazol. Ueber Spaltung des Urazols beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zu Tetracetylhydrazin s. C. 1898 I, 38. 1-**Phenylurazol**

C_6H_5N—NH—CO—NH—CO (oder tautomere Enolformeln) (B. **36**, 3139; **41**, 3199), F. 263°, wird aus Harnstoff und Phenylhydrazin, aus Phenylsemicarbazidocarbonsäureester (B. **29**, 829; **37**, 618), aus Phenylhydrazidooxalhydroxamsäure H_2N—C(:NOH)—$CONHNHC_6H_5$ durch Beckmann'sche Umlagerung gewonnen (A. **295**, 136). Es giebt mit Jodmethyl Dimethylphenylurazol, F. 95°. Das isomere 4-**Phenylurazol** C_6H_5N—CO—NH—NH—CO, F. 203°, gewinnt man aus Hydrazodicarbonamid mit Anilinchlorhydrat (l. c.).

Als 4(n)-Amidourazole sind die sog. **Urazine** zu betrachten, die durch Condensation von Hydrazinderivaten der Kohlensäure gewonnen werden (B. **40**, 2093): 4(n)-**Amidourazol**, *Urazin* $\begin{matrix}NH.CO\\NH.CO\end{matrix}\!>\!N.NH_2$, F. 270°, auch als *Diharnstoff* oder *Bishydrazidicarbonyl* bezeichnet, entsteht aus Hydrazidicarbonsäureester und Hydrazinhydrat bei 110°. 1-**Phenyl-4-amidourazol**, *Phenylurazin* $C_6H_5N_2HC_2O_2N.NH_2$, F. 245°, aus Phenylhydrazidodicarbonestersäurechlorid $C_6H_5N(COCl)NHCO_2R$ und Hydrazin; liefert mit salpetriger Säure 1-Phenylurazol (B. **33**, 455). 1-**Phenyl-4-anilidourazol**, *Diphenylurazin* $C_6H_5N_2HC_2O_2N.NHC_6H_5$, F. 264°, s. B. **32**, 16.

Thio- und Imidoderivate des Urazols werden aus den entsprechenden Thioharnstoff- und Guanidinderivaten des Hydrazins erhalten (B. **29**, 2506; **32**, 1081):

Thiourazol NH.CO.NH.CS.NH, F. 177°, aus Hydrazothiodicarbonamid $NH_2CS.NH.NH.CONH_2$. 1-**Phenyl-3-thiourazol**, F. 195° (B. **36**, 3151). 1,4-**Diphenyl-5-thiourazol**, aus Diphenylthiosemicarbazid und $COCl_2$, tritt in zwei desmotropen Formen, $\begin{matrix}C_6H_5N—CS\\HN—CO\end{matrix}\!>\!NC_6H_5$, labil, F. 139°, und $\begin{matrix}C_6H_5N—C(SH)\\|\;O<\\N{=}C\end{matrix}\!>\!NC_6H_5$, stabil, F. 220°, auf (B. **42**, 4763). **Dithiourazol** NH.CS.NH.CSNH, F. 245° u. Zers., und **Imidothiourazol** NH.CS.NH.C(NH).NH, F. 222°, entstehen nebeneinander durch Einwirkung starker Salzsäure auf Hydrazodithiodicarbonamid (B. **29**, 2506). 1-**Phenyl-3,5-dithiourazol**, F. 181° (B. **37**, 184). **Diimidourazol, Guanazol** NH.C(NH).NH.C(NH).NH, F. 206°, wird aus Dicyandiamid mit Hydrazin gewonnen (B. **27**, R. 583):

$$\text{Dicyandiamid}\;\begin{matrix}C{:}N\quad NH_2\\NH—C{=}NH\end{matrix} + NH_2NH_2 \longrightarrow \begin{matrix}HN{:}C—NH\\HN—C(NH)\end{matrix}\!>\!NH\;\text{Guanazol.}$$

4(n)-**Amidoguanazol**, *Guanazin*, F. 257° u. Zers., aus Hydrazin mit zwei Mol. Bromcyan (C. 1908 I, 48).

14. Furazane oder Furo-[aa₁]-diazole: $\begin{matrix}CH{=}N\\CH{=}N\end{matrix}\!>\!O$.

Die Furazane oder *Azoxazole*, *Furo*-[aa₁]-*diazole* entsprechen den Osotriazolen. Wie diese aus den Osazonen (S. 811), so entstehen die Furazane aus Glyoximen, den Dioximen von o-Diketonen, mit Alkalien:

$$\begin{matrix}C_6H_5.C{=}NOH\\C_6H_5.C{=}NOH\\\text{Benzildioxim}\end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix}C_6H_5.C{=}N\\C_6H_5.C{=}N\\\text{Diphenylfurazan.}\end{matrix}\!>\!O$$

Aehnlich wie bei den Isoxazolen oder Furo-[a]-monazolen (S. 790) sind diejenigen Furazanderivate, in denen die H-Atome der beiden Methin-

gruppen substituirt sind, beständige Körper; ist eine der Gruppen frei, so tritt leicht Umlagerung in Nitrile von α-Ketonsäureoximen ein. Die Alkylfurazane lassen sich zu Furazancarbonsäuren oxydiren.

Phenylfurazan $C_2H(C_6H_5)N_2O$, F. 30°, leicht flüssig, entsteht aus Phenylglyoximdiacetat mit Soda und lagert sich durch Natronlauge leicht in das Oxim des Benzoylcyanids um: $\begin{matrix} C_6H_5C{=}N \\ HC{=}N \end{matrix}\!>\!O \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5C{=}NOH \\ CN \end{matrix}$ (B. **24**, 3503); gegen Säuren ist es beständig. **Dimethylfurazan** $C_2(CH_3)_2N_2O$, F. −7°, Kp. 156°, wird aus Dimethylglyoxim beim Erhitzen mit NH_3 auf 160—170° gewonnen; ebenso entsteht **Methylaethylfurazan** $C_2(CH_3)(C_2H_5)N_2O$, Kp. 170°, aus Methylaethylglyoxim. **Diphenylfurazan** $C_2(C_6H_5)_2N_2O$, F. 94° (S. 590), lagert sich bei längerem Erhitzen in das isomere Dibenzenylazoxim (s. u.) um (A. **264**, 180). **Dibenzoylfurazan** $C_2(COC_6H_5)_2N_2O$, F. 118°, aus Dibenzoylfuroxan (B. **26**, 529) (S. 607).

Furazancarbonsäure $C_2H(COOH)N_2O$, F. 107°, wird durch Oxydation von **Furazanpropionsäure**, dem Anhydrid der Dioximidovaleriansäure (s. Bd. I) erhalten; **Methylfurazancarbonsäure** $C_2(CH_3)(COOH)N_2O(+H_2O)$, F. 74° (39°), und **Furazandicarbonsäure** $C_2(CO_2H)_2N_2O$, F. 178° u. Zers., entstehen aus Dimethylfurazan mit MnO_4K; die Dicarbonsäure geht, wie die Monocarbonsäure, schon beim Kochen mit Wasser leicht in Cyanoximidoessigsäure über.

Benzo-, Naphto-, Phenanthrofurazane u. a. sind aus o-Dioximen der Benzol-, Naphtalin- und Phenanthrenreihe erhalten worden (vgl. auch B. **29**, R. 790).

Als Endoxydihydrofuro-[aa₁]-diazole oder **Furoxane** sind nach neueren Untersuchungen die früher als Glyoximhyperoxyde bezeichneten Verbindungen zu betrachten (Wieland, A. **358**, 36; **367**, 52, 80; **375**, 297). Dieselben entstehen:

1. durch Polymerisation der Nitriloxyde (S. 287):

$$2C_6H_5C\begin{matrix}\nearrow N \\ \searrow O\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5.C{-\!-}C{-}C_6H_5 \\ \ddot{N}.O.\dot{N}\searrow O \end{matrix}.$$

Auf der Zwischenbildung von Nitriloxyden beruht auch die Entstehung von Furoxanen aus Hydroxamsäurechloriden und Nitrolsäuren.

2. Durch Oxydation von Aldoximen und Glyoximen mit NO_2 in aetherischer Lösung (B. **23**, 3496):

$$2C_6H_5CH{:}NOH \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5.C{-\!-}C{-}C_6H_5 \\ \ddot{N}.O.\dot{N}{-}O \end{matrix} \longleftarrow \begin{matrix} C_6H_5.C{-\!-\!-}C.C_6H_5 \\ \ddot{N}OH\ \ \ddot{N}OH \end{matrix}.$$

3. Aus den monomolecularen Pseudonitrositen (Nitriten) mancher Propenylbenzole beim Kochen mit Alkohol oder Wasser (A. **329**, 238):

$$\begin{matrix} CH_3OC_6H_4.C{-\!-\!-}CH.CH_3 \\ \ddot{N}OH\ \ \dot{N}O_2 \end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix} CH_3OC_6H_4.C{-\!-}C{-}CH_3 \\ \ddot{N}.O.\dot{N}{-}O \end{matrix}.$$

Durch Reduction mit HJ oder Sn und Salzsäure sowie durch Behandlung mit PCl_5 können die Furoxane zu den entsprechenden Furazanen reducirt werden. Wie bei den Furazanen sind die disubstituirten Furoxane beständige Verbindungen, während die monosubstituirten durch Alkalien leicht gespalten werden. Hierbei entstehen zunächst Oxyfurazane, die weiterhin zu den Oximen von α-Ketonhydroxamsäuren aufgespalten werden:

$$\begin{matrix} C_6H_5.C{-\!-}CH \\ \ddot{N}.O.\dot{N} \end{matrix}\!>\!O \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5.C{-\!-}C{-}OH \\ \ddot{N}.O.\dot{N} \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5.C{-\!-\!-}C{-}OH \\ \ddot{N}OH\ \ \ddot{N}OH \end{matrix}.$$

Dimethylfuroxan $(CH_3)_2C_2N_2O_2$, Kp. 222°. **Phenylfuroxan** $C_6H_5C_2HN_2O_2$, F. 95°, aus Phenylglyoxim (S. 361) mit NO_2, wird durch Alkali zum **Phenyl-**

oxyfurazan, F. 111° u. Zers., und weiterhin zur Isonitrosophenylacethydroxamsäure aufgespalten (s. o.). Beim Kochen mit Wasser zerfällt es in Formhydroxamsäure und Benzonitriloxyd (S. 287), das sich sofort weiter zum **Diphenylfuroxan** (vgl. S. 591) polymerisirt. Letzteres entsteht auch aus Benzaldoxim und Benzildioxim, sowie durch freiwillige Zersetzung der Benznitrolsäure (S. 287). **Dibenzoylfuroxan** (S. 607) entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Acetophenon. Mit Aminen liefert es unter primärer Aufspaltung und darauffolgendem Ringschluss unter gleichzeitiger Abspaltung einer Benzoylgruppe intensiv gefärbte Nitrosoisoxazole (früher als *Isotriazoxole*) bezeichnet, die sich beim Kochen mit Alkohol oder Eisessig in farblose Azoxime umlagern:

$$\begin{array}{c} C_6H_5CO.C{-\!-\!-}C.COC_6H_5 \\ \dot{N}.O.\dot{N}{\searrow}O \end{array} \xrightarrow{C_6H_5NH_2} \begin{array}{c} C_6H_5.C{:}C(NO).C.NHC_6H_5 \\ \dot{O}{-\!-\!-\!-}\dot{N} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C_6H_5CO.CN{:}C.NHC_6H_5 \\ \dot{N}{-}\dot{O} \end{array}$$

Dichlor-, Dibrom- und Dijodfuroxan, flüssig, F. 50° und 91°, entstehen durch Einwirkung der Halogene auf Knallquecksilber (B. **42**, 4192).

Furoxanmonocarbonsäure $(CO_2H)C_2HN_2O_2$, F. 90° u. Zers., wird schon beim längeren Stehen mit Wasser zur Isonitrosomalonhydroxamsäure CO_2H $C(NOH).C(NOH)OH$ aufgespalten; sie entsteht durch Verseifung und CO_2-Abspaltung aus dem **Furoxandicarbonsäureaethylester**, $(CO_2C_2H_5)_2C_2N_2O_2$, Kp.$_{16}$ 164°, den man durch Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Acetessigester unter Zwischenbildung der Essigesternitrolsäure $CO_2RC(NO_2)(:NOH)$, sowie aus Chloroximidoessigester durch Behandlung mit Natriumcarbonat erhält. Das **Furoxandicarbonsäureamid**, F. 218° u. Zers., steht in naher Beziehung zur Fulminursäure $CNCH(NO_2)CONH_2$ (Bd. I), aus der es durch Einwirkung von conc. SO_4H_2 entsteht, und in die es durch Kochen mit Wasser z. T. umgewandelt werden kann (A. **367**, 80).

15. Azoxime oder Furo-[ab$_1$]-diazole: $\begin{array}{l} CH{=}N{-}\searrow \\ \dot{N}{=\!=}CH\nearrow \end{array}O.$

Die Azoxime, *Furo*-[ab$_1$]-*diazole* entsprechen den Pyrro-[ab$_1$]-diazolen, wie diese aus Amidrazonen (S. 817), entstehen die Azoxime:

1. Aus Amidoximen mit Carbonsäuren, deren Chloriden oder Anhydriden:

$$\text{Aethenyl-amidoxim} \begin{array}{c} CH_3C{=}NOH \\ | \\ NH_2 \end{array} + C_6H_5COOH \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3.C{=}N\searrow \\ |\quad\;\; \nearrow O \\ N{=}C.C_6H_5 \end{array} \text{Aethenyl-benzenyl-azoxim.}$$

Mit Aldehyden der Fettreihe bilden die Amidoxime *Hydrazoxime*, die leicht unter H-Abspaltung Azoxime liefern; mit $COCl_2$ und $CSCl_2$ entstehen *Carbonylazoxime* (Furo-[ab$_1$]-diazolone) und *Azoximthiocarbinole* (Furo-[ab$_1$]-diazolthione) (B. **19**, 1487; **22**, 2422; **28**, 2231).

2. Ferner entstehen Azoxime aus Glyoximen oder Furazanen (s. o.) durch Beckmann'sche Umlagerung (S. 591) (B. **27**, R. 800):

$$\begin{array}{c} C_6H_5.C{=}NOH \\ | \\ C_6H_5.C{=}NOH \\ \text{Benzildioxim} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C_6H_5{-}C{=\!=}NOH \\ | \\ NH{-}CO.C_6H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C_6H_5.C{=}N\searrow \\ |\quad\;\; \nearrow O \\ N{=}C.C_6H_5 \\ \text{Dibenzylazoxim.} \end{array}$$

Diaethenylazoxim $C_2(CH_3)_2N_2O$ (B. **17**, 2755) ist ein sehr leicht flüchtiger Körper. **Aethenylbenzenylazoxim** $C_2(CH_3)(C_6H_5)N_2O$, F. 41°. **Dibenzenylazoxim** $C_2(C_6H_5)_2N_2O$, F. 108°, Kp. 290°, entsteht auch aus Benzoylbenzimidchlorid mit Hydroxylamin (A. **296**, 284), durch Oxydation von Benzaldoxim mit Natriumhypochlorit, sowie durch Reduction aus dem Di-

benzenyloxoazoxim $\begin{matrix} N.O.C-C_6H_5 \\ C_6H_5.\ddot{C}-\dot{N}-O \end{matrix}$, F. 134°, das durch freiwillige Zersetzung des Benzhydroxamsäurechlorids (S. 287), sowie durch Einwirkung alkoholischer Salzsäure auf Tribenzonitriloxyd (S. 288) erhalten wurde (B. **42**, 806). **Oxalenbisazoximaethenyl** $O\left\langle\begin{matrix} N\!=\!\!=\!\!=\!C-C\!=\!\!=\!\!=\!N \\ C(CH_3)\!=\!\dot{N}\ \ \dot{N}\!=\!C(CH_3) \end{matrix}\right\rangle O$, F. 165° (B. **22**, 2949).

Benzenylcarbonylazoxim $\begin{matrix} C_6H_5C\!=\!\!=\!N \\ \dot{N}H-CO \end{matrix}\!\!>\!O$, F. 198°, und **Benzenylazoximthiocarbinol** $\begin{matrix} C_6H_5C\!=\!N- \\ \dot{N}\!=\!C(SH) \end{matrix}\!\!>\!O$, F. 131°, aus Benzenylamidoxim mit $COCl_2$ und $CSCl_2$.

16. Oxybiazole oder Furo-[bb$_1$]-diazole: $\begin{matrix} N\!=\!CH \\ \dot{N}\!=\!CH \end{matrix}\!\!>\!O$.

Abkömmlinge des hypothetischen Oxybiazols oder *Furo*-[bb$_1$]-*diazols* erhält man aus sym-Diacidylhydrazinen beim Erhitzen für sich oder mit wasserentziehenden Mitteln, ähnlich der Bildung der Furfurane aus 1,4-Diketonen (vgl. S. 817, 827; B. **32**, 797; J. pr. Ch. [2] **68**, 130):

$$\begin{matrix} NHCOC_6H_5 \\ \dot{N}HCOC_6H_5 \end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix} N\!=\!C(C_6H_5) \\ \dot{N}\!=\!C(C_6H_5) \end{matrix}\!\!>\!O.$$

Dimethyloxybiazol, *Dimethylfuro*-[bb$_1$]-*diazol* $N_2(CCH_3)_2O$, Kp. 179°, wird aus Diacethydrazid mit Acetanhydrid oder aus Tetracetylhydrazin beim Erhitzen gewonnen; durch Alkalien und Säuren wird es leichter gespalten als die aromatischen Derivate. **Diaethyl-, Dipropyl-, Diisopropyl-, Diisobutylfuro-[bb$_1$]-diazol**, Kp. 198°, 227°, 209°, 232°, **Didekyl- und Dipentadekylfuro-[bb$_1$]-diazol**, F. 54°, Kp.$_{22}$ 275°, und F. 72°, Kp.$_{15}$ 215° (J. pr. Ch. [2] **69**, 481 ff.).

Diphenyloxybiazol, *Diphenylfuro*-[bb$_1$]-*diazol*, *Dibenzylisazoxim*, F. 138°, Kp.$_{15}$ 231°, bildet mit NO_3Ag eine schwerlösliche Doppelverbindung. Es entsteht 1. aus Dibenzhydrazid durch Erhitzen (s. o.), 2. aus Benzalbenzhydrazidsilber und Jod (J. pr. Ch. [2] **70**, 414), 3. aus Dibenzenylhydrazidin mit N_2O_3 (A. **297**, 264):

$$\begin{matrix} N\!=\!C(C_6H_5)NH_2 \\ \dot{N}\!=\!C(C_6H_5)NH_2 \end{matrix} \xrightarrow{N_2O_3} \begin{matrix} N\!=\!C(C_6H_5) \\ \dot{N}\!=\!C(C_6H_5) \end{matrix}\!\!>\!O,$$

4. analog dem isomeren Dibenzenylazoxim und Diphenylfurazan (s. o.) aus Benzildioxim (A. **252**, 60):

$$\begin{matrix} C_6H_5C{:}NOH \\ C_6H_5\dot{C}{:}NOH \end{matrix} \xrightarrow{PCl_5} \begin{matrix} N\!=\!C(C_6H_5)Cl \\ \dot{N}\!=\!C(C_6H_5)Cl \end{matrix} \xrightarrow{NO_3Ag} \begin{matrix} N\!=\!C(C_6H_5) \\ \dot{N}\!=\!C(C_6H_5) \end{matrix}\!\!>\!O.$$

Dimethyl- und Diphenylbisfuro-[bb$_1$]-diazol, F. 212° und 270°, sind aus Diacetyl- und Dibenzoyloxalhydrazid durch Erhitzen mit P_2O_5 gewonnen worden (J. pr. Ch. [2] **70**, 427):

$$\begin{matrix} NH-NH\ \ NH-NH \\ CH_3\dot{C}O\ \ \dot{C}O-\dot{C}O\ \ \dot{C}OCH_3 \end{matrix} \xrightarrow{-2H_2O} \begin{matrix} N-N\ \ N-N \\ CH_3\ddot{C}.O.\ddot{C}-\ddot{C}.O.\ddot{C}CH_3 \end{matrix}.$$

Derivate des Dihydrooxybiazols oder Oxybiazolins sind die **Keto-, Thio- oder Imidooxybiazoline**, welche sich aus Carbonsäure- und Harnstoffabkömmlingen der Phenyl-, Naphtylhydrazine u. s. w. (S. 158, 160) mit Phosgen, Thiophosgen und Phenylisocyanchlorid $CCl_2{:}NC_6H_5$ bilden (B. **23**, 2843; **24**, 4178; **26**, 2870):

1. $\begin{matrix} C_6H_5NH \\ \dot{N}H.COCH_3 \end{matrix} + COCl_2 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5N{-}CO{-}{-} \\ \dot{N}{=}C(CH_3) \end{matrix}{>}O$

Acetylphenylhydrazin — n-Phenylmethyloxybiazolon,

2. $\begin{matrix} C_{10}H_7NH \\ \dot{N}HCONH_2 \end{matrix} + CSCl_2 \longrightarrow \begin{matrix} C_{10}H_7N{-}CS{-}{-} \\ \dot{N}{=}C(NH_2) \end{matrix}{>}O$

Naphtylsemicarbazid — n-Naphtylamidothiooxybiazolin,

3. $\begin{matrix} C_6H_5NH \\ \dot{N}H.CHO \end{matrix} + CCl_2{:}NC_6H_5 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5N{-}C{:}(NC_6H_5) \\ \dot{N}{=}CH{-}{-} \end{matrix}{>}O$

Formylphenylhydrazin — n-Phenyl-phenylimidooxybiazolin.

Schliesslich entstehen aus Phenylcarbazinsäureestern $C_6H_5NHNH.COOR$ und Phenylthiocarbazinsäureestern $C_6H_5NHNHCOSR$ mit $COCl_2$: Alkoxy- und Alkylthioloxybiazolone (J. pr. Ch. [2] **60**, 38).

Dihydrofurodiazole vgl. auch J. pr. Ch. [2] **67**, 417.

17. Der Ring des **Furo-[ab]-diazols** $\begin{matrix} CH{-}O \\ \ddot{C}H{-}N \end{matrix}{>}N$ findet sich in den **Diazoanhydriden,** welche aus Amino-β-diketoverbindungen mit salpetriger Säure entstehen:

$$\begin{matrix} R.CO \\ R'CO.\dot{C}HNH_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R.COHNOH \\ R'CO.\ddot{C}{-}{-}\ddot{N} \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} RC.O.N \\ R'CO.\ddot{C}{-}{-}\ddot{N} \end{matrix}.$$

Ueber eine andere Formulirung der Diazoanhydride s. B. **42**, 2347; A. **373**, 339.

Diazoacetylacetonanhydrid, *α-Methyl-β-acetylfuro-*[ab]*-diazol,* Oel; **Diazobenzoylacetonanhydrid,** *α-Methyl-β-benzoylfuro-*[ab]*-diazol,* F. 66°; **Diazoacetessigesteranhydrid,** *α-Methylfuro-*[ab]*-diazolcarbonsäureester,* Kp.$_{12}$ 102—104° (vgl. Bd. I), zersetzt sich bei 110° stürmisch. **Diazotetronsäureanhydrid** $O{<}\begin{matrix} CH_2.C.O.N \\ CO.\ddot{C}{-}{-}\ddot{N} \end{matrix}$, F. 93°.

Die Furo-[ab]-diazole sind unbeständiger als die entsprechenden Thio- und Pyrrodiazole (S. 814, 828). Durch Alkalien werden sie gespalten z. T. unter Bildung von Diazokörpern vom Typus des Diazomethans (S. 707: Diazoessigsäure, Diazoacetophenon). Beim Kochen mit Wasser erleiden sie N_2-Abspaltung und z. T. Umlagerungen. Mit NH_3, Aminen, Phenylhydrazin, Hydroxylamin geben sie unter intermediärer Ringspaltung Pyrro-[ab]-diazole, mit H_2S ebenso Thio-[ab]-diazole (A. **325**, 129; B. **36**, 3612):

$$\begin{matrix} CH_3C{-}NR \\ CH_3CO\dot{C}{-}{-}N \end{matrix}{>}N \xleftarrow{NH_2R} \begin{matrix} CH_3C{-}O \\ CH_3CO\dot{C}{-}N \end{matrix}{>}N \xrightarrow{H_2S} \begin{matrix} CH_3C{-}S \\ CH_3CO\dot{C}{-}N \end{matrix}{>}N.$$

18. Azosulfime oder **Thio-[ab$_1$]-diazole:** $\begin{matrix} CH{=}N{-} \\ \dot{N}{=}CH \end{matrix}{>}S$ entstehen aus Amidoximen mit Schwefelkohlenstoff (B. **24**, 388):

Benzenyl-amidoxim $\begin{matrix} C_6H_5C{=}NOH \\ \dot{N}H_2 \end{matrix} \xrightarrow{CS_2} \begin{matrix} C_6H_5C{=}N{-}{-} \\ \dot{N}{=}C(SH) \end{matrix}{>}S$ Benzenylazo-sulfimsulfhydrat F. 162°;

mit Phenylsenföl entstehen **Azosulfimanilide.**

Dibenzenylazosulfim $\begin{matrix} C_6H_5C{=}N{-}{-} \\ \dot{N}{=}C(C_6H_5) \end{matrix}{>}S$ bildet sich durch Einwirkung von Jod oder Persulfat auf Thiobenzamid (B. **25**, 1586; J. pr. Ch. [2] **69**, 44).

Dibenzenylazoselenim $\begin{matrix} C_6H_5C{=}N{-}{-} \\ \dot{N}{=}C(C_6H_5) \end{matrix}{>}Se$, F. 85°, aus Selenbenzamid mit Jod (B. **37**, 2551).

19. Abkömmlinge des **Thio-[bb₁]-diazols** $\begin{matrix} N{=}CH \\ N{=}CH \end{matrix} > S$ erhält man analog den Furo- und Pyrro-[bb_1]-diazolen (S. 817, 825) aus sym. Diacidylhydrazinen durch Erhitzen mit P_2S_5 (B. **32**, 797; J. pr. Ch. [2] **58**, 130):

$$\begin{matrix} NH{-}COCH_3 \\ NH{-}COCH_3 \end{matrix} \xrightarrow{P_2S_5} \begin{matrix} N{=}C(CH_3) \\ N{=}C(CH_3) \end{matrix} > S.$$

Dimethylthio-[bb₁]-diazol, F. 64°, Kp. 203°; **Diphenylthio-[bb₁]-diazol**, F. 142°, Kp.$_{17}$ 259°, aus Diacet- und Dibenzhydrazid; Homologe vgl. J. pr. Ch. [2] **69**, 158, 381, 481, u. a. O.

Dimethyl- und Diphenylbisthio-[bb₁]-diazol $R.C\langle\begin{smallmatrix}N.N\\S\end{smallmatrix}\rangle C.C\langle\begin{smallmatrix}N.N\\S\end{smallmatrix}\rangle C.R$, F. 238° und 252°, aus Diacetyl- und Dibenzoyloxalhydrazid mit P_2S_5 (J. pr. Ch. [2] **70**, 429).

Dimethyl- und Diphenylseleno-[bb₁]-diazol, F. 77° und 156°, aus Diacet- und Dibenzhydrazid durch Erhitzen mit Phosphorpentaselenid (J. pr. Ch. [2] **69**, 509).

Abkömmlinge eines Dihydrothio-[bb_1]-diazols sind die **Thiobiazoline.** Man erhält sie 1. durch Einwirkung von Aldehyden auf Phenylsulfocarbazinsäure (S. 161) oder besser deren Aether (B. **28**, 2635):

$$\begin{matrix} C_6H_5NH \\ HN{-}CSSH \end{matrix} + CH_2O \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5N{-}CH_2 \\ N{=}C(SH) \end{matrix} > S$$

Phenylsulfocarbazinsäure — 2-Phenylthiobiazolinsulfhydrat, F. 112°.

Die so entstehenden Thiobiazolinsulfhydrate bilden sich auch durch Reduction der Dithiobiazolinsulfhydrate (s. S. 828 und J. pr. Ch. [2] **60**, 28), sind stark sauer, gegen Säuren beständig, durch wässerige Alkalien werden sie gespalten. Sie oxydiren sich leicht zu Disulfiden, welche verschiedene merkwürdige Umsetzungen zeigen (vgl. B. **29**, 2127; J. pr. Ch. [2] **60**, 35; **67**, 246).

2. Aus Thiosemicarbaziden mit Aldehyden entstehen Amidoderivate der Thiobiazoline (B. **30**, 849):

$$\begin{matrix} C_6H_5NH \quad SH \\ N{=}C\langle (NHC_6H_5) \end{matrix} + OCHC_6H_5 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5N{-}CH(C_6H_5) \\ N{=}C(NHC_6H_5) \end{matrix} > S$$

Diphenylthiosemicarbazid — Anilinophenylthiobiazolin;

analog entsteht aus Benzalthiosemicarbazon durch Oxydation: **Aminophenylthio-[ab]-diazol**, aus as-Benzal-1,4-diphenylthiosemicarbazon **Diphenylthiobiazolinanil** (B. **34**, 324):

$$\begin{matrix} N{=}CHC_6H_5 \\ N{=}C(NH_2)SH \end{matrix} \xrightarrow{O} \begin{matrix} N{=}C(C_6H_5) \\ N{=}C(NH_2) \end{matrix} > S, \quad \begin{matrix} N{=}CHC_6H_5 \\ C_6H_5N{-}C(NC_6H_5)SH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} N{=}C(C_6H_5) \\ C_6H_5N{-}C(NC_6H_5) \end{matrix} > S.$$

I. Imidothiobiazoline, II. Ketothiobiazoline oder Pseudothiobiazolone und III. Dithiobiazoline werden durch Einwirkung von Carbonsäuren, $COCl_2$ und CS_2 auf Thioharnstoff und Dithiocarbaminsäurederivate von Hydrazinen (vgl. S. 162) gewonnen (Busch, B. **24**, 4190; **27**, 613, 2512; **29**, 2483; J. pr. Ch. [2] **60**, 25):

$$\text{I.} \begin{matrix} NH_2 \quad SH \\ NHC{-}NC_6H_5 \end{matrix} + HCOOH \longrightarrow \begin{matrix} N{-}CH \\ NH{-}C(:NC_6H_5) \end{matrix} > S$$

Phenylthiosemicarbazid — c-Phenylimidothiobiazolin, F. 173°.

Imidothiobiazolin (oder *Aminothiodiazol*) $\overline{S.C(NH).NH.N{:}CH}$, F. 191°, aus Formylthiosemicarbazid (B. **29**, 2511). Bemerkenswert ist, dass die Acidylthiosemicarbazide durch Wasserentziehung mittelst Acetylchlorid Thiobiazo-

line, durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt aber Mercaptotriazole (S. 819) liefern; vgl. auch das ähnliche Verhalten der *labilen* und *stabilen* Formen der Diacylsemicarbazide bei der Condensation (S. 162 u. B. **32**, 1081).

$$\text{II. } \begin{matrix} C_{10}H_7NH \diagup SH \\ \dot{N}{=}C{-}NH_2 \end{matrix} + COCl_2 \longrightarrow \begin{matrix} C_{10}H_7N{-}CO \diagdown \\ \dot{N}{=}C(NH_2) \diagup \end{matrix} S$$

Naphtylsulfosemicarbazid n-Naphtylamido-ψ-thiobiazolon, F. 250°

$$\text{III. } \begin{matrix} C_6H_5NH \diagup SH \\ \dot{N}{=}C{-}SH \end{matrix} + CS_2 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5N{-}CS \diagdown \\ \dot{N}{=}C(SH) \diagup \end{matrix} S$$

n-Phenyldithiobiazolinsulfhydrat, F. 91°.

Das einfachste Dithiobiazolinsulfhydrat, welches man aus Hydrazin und Schwefelkohlenstoff mit alkohol. Kali erhält, ist wahrscheinlich als **Thio-[bb₁]-diazoldithiol** $\begin{matrix} N{=}C(SH) \diagdown \\ \dot{N}{=}C(SH) \diagup \end{matrix} S$, F. 168° u. Zers., zu betrachten; es giebt durch Oxydation mit MnO_4K Thiobiazoldisulfosäure $N_2C_2(SO_3H)_2S$. — Durch Oxydation mit Jod liefern die Thiobiazolsulfhydrate Disulfide: Biaz.-S-S-Biaz., welche durch Ammoniak und Amine in eigenartiger Weise gespalten werden unter Bildung sog. Hydrosulfamine Biaz.SNH_2, Derivaten eines Thiohydroxylamins $HS.NH_2$; die aromatischen Hydrosulfamine: Biaz.-$SNHC_6H_5$ lagern sich um in p-Amidophenylthiole: $NH_2.C_6H_4.S$.Biaz. Vgl. hierüber und über weitere Umsetzungen der Thiobiazoline: J. pr. Ch. [2] **60**, 25; **61**, 330.

20. Thio-[ab]-diazole $\begin{matrix} (\beta)\quad(\alpha) \\ CH{=}CH \diagdown \\ \dot{N}{=}{-}N \diagup \end{matrix} S$ entstehen aus den Furo-[ab]-diazolen oder Diazoanhydriden (S. 826) durch Einwirkung von H_2S bei Gegenwart von Alkali, welche zunächst Spaltung des Furodiazolrings bewirkt:

$$\begin{matrix} N{=}N \diagdown \\ R\dot{C}{=}CR' \diagup \end{matrix} O \xrightarrow{H_2S} \begin{matrix} N{=}N \diagdown \\ R\dot{C}{=}CR' \diagup \end{matrix} S;$$

sie sind schwach basisch, gegen Säuren beständig, durch Alkali oder Reductionsmittel werden sie unter Bildung von Schwefelwasserstoff gespalten; mit $HgCl_2$ geben sie krystallinische Verbindungen; auch mit Jodmethyl verbinden sie sich. **Thio-[ab]-diazol** $\begin{matrix} CH{:}CH \diagdown \\ \dot{N}{=}N \diagup \end{matrix} S$, Kp. 137°, D_0 1,32, **α-Methyl-** und **α-Phenylthio-[ab]-diazol**, Kp. 184°, u. F. 53°, entstehen aus ihren Carbonsäuren; **α-Methyl-** und **α-Phenylthiodiazolcarbonsäureester**, F. 35° und F. 42°, aus Diazoacetessigester- und Diazobenzoylessigesteranhydrid (S. 826) mit H_2S. Die α-Methylthio-[ab]-diazolcarbonsäure wird durch Permanganat zu **Thio-[ab]-diazoldicarbonsäure** oxydirt, die beim Schmelzen zunächst **Thio-[ab]-diazol-β-carbonsäure** giebt. **α-Methyl-β-acetylthio-[ab]-diazol**, Oel, aus Diazoacetylacetonanhydrid; **α-Phenyl-β-acetyl-** und **α-Methyl-β-benzoylthio-[ab]-diazol**, F. 70° und 43°, entstehen nebeneinander aus Diazobenzoylacetonanhydrid (A. **325**, 169; **333**, 1).

Als Abkömmling der Thio-[ab]-diazole ist ferner das Additionsproduct von Phenylsenföl mit Diazomethan aufzufassen (B. **29**, 2588):

$$C_6H_5NCS + CH_2N_2 \longrightarrow \begin{matrix} CH{=}C(NHC_6H_5) \diagdown \\ \dot{N}{=}N{-}{-} \diagup \end{matrix} S,$$ Anilino-thio-[ab]-diazol, F. 172° u. Zers.

Benzoderivate des Thio-[ab]-diazols sind die **Phenylendiazosulfide**, welche sich, den Azimidobenzolen (S. 816) entsprechend, aus o-Amidothiophenolen mit N_2O_3 bilden: $C_6H_4\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown SH \end{matrix} \xrightarrow{N_2O_3} C_6H_4\begin{matrix} \diagup N \diagdown \\ \diagdown S \diagup \end{matrix} N$.

Die Diazosulfide sind viel beständiger als die Diazoxyde aus den o-Amidophenolen (vgl. S. 200), gleichen vielmehr den Azoïmiden, indem sie erst bei höherer Temperatur ohne Verpuffung ihren Stickstoff abgeben, wobei sie in Diphenylendisulfide $C_6H_4S_2C_6H_4$ übergehen. Die Diazosulfide sind schwache Basen und addiren Jodalkyl (A. **277**, 214): **Phenylendiazosulfid** $C_6H_4N_2S$, F. 35°, Kp.$_{10}$ 129°. **Cumylendiazosulfid** $C_6H(CH_3)_3N_2S$, F. 85°.

21. Der Ring des **Thio-[aa$_1$]-diazols** $\begin{matrix}C-N\\\dot{C}-N\end{matrix}\!\!>S$ bildet in Vereinigung mit dem Benzolkern die sog. **Piazthiole**, welche aus o-Phenylendiaminen (S. 118) durch Erhitzen mit schwefliger Säure entstehen (B. **22**, 2895):

$$\begin{matrix}CH{=}CH{-}C{-}NH_2\\\dot{C}H{=}CH{-}\ddot{C}{-}NH_2\end{matrix} + SO_2 \longrightarrow \begin{matrix}CH{=}CH{-}C{-}N\\\dot{C}H{=}CH{-}\ddot{C}{-}\dot{N}\end{matrix}\!\!>S$$

o-Phenylendiamin — Piazthiol, F. 44°, Kp. 206°.

Die Piazthiole sind schwach basische, gegen Oxydationsmittel beständige Körper; durch Reduction werden die o-Diamine zurückgebildet.

Den Piazthiolen entsprechen die **Piaselenole**, welche ebenso aus o-Diaminen mit seleniger Säure gewonnen werden, und den Piazthiolen an Beständigkeit gleichen: **Piaselenol** $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}N\\\dot{N}\end{matrix}\!>\!Se$, F. 76°, **Tolupiaselenol** $C_7H_6(N_2Se)$, F. 73°, Kp. 267°.

22. Thio-[abb$_1$]-triazole oder **Triazsulfole** $\begin{matrix}N{=}CH\\\dot{N}{=\!=}N\end{matrix}\!\!>S$: Auf diesen Ring bezieht man eine Reihe von Substanzen, welche durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Thiosemicarbazid und alkylirte Thiosemicarbazide entstehen, während Phenylthiosemicarbazid einen Tetrazolabkömmling liefert (B. **29**, 2491):

$$CH_3NH.C\!\!<\!\begin{matrix}N{-}NH_2\\SH\end{matrix} + NOOH \longrightarrow CH_3NH.C\!\!<\!\begin{matrix}N{-}N\\S{-}\dot{N}\end{matrix}.$$

Die so entstehenden Amidotriazsulfole zerfallen beim Kochen mit Wasser in Schwefel, Stickstoff und Cyanamide, mit conc. Salzsäure in Stickstoff und sog. *Thiocyanamide.*

Methylamido-, Aethylamido- und **Allylamidotriazsulfol**, F. 96°, 67° und 54°, **Amidotriazsulfol** aus Thiosemicarbazid und N_2O_3, verpufft bei 129°.

23. Tetrazole:

Pyrro-[aa$_1$b]- und **-[abb$_1$]-triazole:** $\begin{matrix}CH{=}N\\\dot{N}{=\!=}N\end{matrix}\!\!>NH$ und $\begin{matrix}N{=}CH\\\dot{N}{=}N\end{matrix}\!\!>NH$. Diese beiden möglichen isomeren Gruppen von Pyrrotriazolen werden unter dem Namen Tetrazole zusammengefasst; ähnlich wie bei den Triazolen bieten die Synthesen der Tetrazole nicht immer sicheren Anhalt für die Beurteilung ihrer Constitution (B. **29**, 1846). Man kennt jedoch mit Sicherheit ein n-Phenylpyrro-[aa$_1$b]-triazol und ein n-Phenylpyrro-[abb$_1$]-triazol, die jedoch bei oxydativer Abspaltung der Phenylgruppen dasselbe Tetrazol liefern (vgl. v- und s-Triazol S. 810 und 817):

$$\begin{matrix}CH{-}N\\|\\C_6H_5N{-}{-}N\end{matrix}\!\!>N \longrightarrow \begin{matrix}CH{-}N\\|\;\;H\\N{-}{-}N\end{matrix}\!\!>N \longleftarrow \begin{matrix}CH{=}N\\|\\N{=\!=}N\end{matrix}\!\!>NC_6H_5.$$

Tetrazole entstehen:

1. Durch Condensation von Stickstoffwasserstoffsäure mit Blausäure und deren Derivaten, wie Knallsäure, Isonitrilen, Bromcyan und Cyan-

ameisensäureester, wahrscheinlich unter Zwischenbildung von Imidaziden und Hydroximsäureaziden (B. **43**, 2219; C. 1910 I, 1794; 1911 I, 662, 1297):

I. C=NH + HN<(N, N) ⟶ [HC<(N<(N, N), NH)] ⟶ HC<(N—N, N—N) (H),

II. C=NOH + HN<(N, N) ⟶ [HC<(N<(N, N), NOH)] ⟶ HC<(N——N, N(OH).N).

2. Auf der primären Bildung von Imidaziden beruht auch die Entstehung von Tetrazolen durch Umsetzung von Imidchloriden und ähnlichen Verbindungen mit Natriumazid (C. 1909 I, 1316; B. **42**, 3359):

$C_6H_5C<(Cl, NC_6H_5)$ —NaN_3→ $[C_6H_5C<(N<(N, N), NC_6H_5)]$ ⟶ $C_6H_5C<(N——N, N(C_6H_5).N)$.

Beim Amidocarbimidazid $NH_2C(:NH)N_3$ (aus Amidoguanidin und salpetriger Säure) ist der leichte Uebergang in Amidotetrazol direct beobachtet worden (A. **314**, 339).

3. Aus Hydrazidinen (Amidrazonen), wie Benzenylhydrazidin (B. **27**, 995; A. **297**, 229), Dicyanphenylhydrazin (**Bladin**, B. **19**, 2598), mit salpetriger Säure, ähnlich wie die Triazole (S. 817) aus denselben Verbindungen mit Carbonsäuren:

Dicyanphenylhydrazin $CN.C{=}N{-}NHC_6H_5$ / NH_2 $+ NO_2H$ ⟶ $CN.C{=}N$ / $N{=}N$ $>NC_6H_5$ Phenylcyantetrazol.

Ein von dem Pyrro-[abb$_1$]-triazol abzuleitendes Tetrazolderivat entsteht aus 4-Phenylthiosemicarbazid mit NO_2H (B. **28**, 74; vgl. S. 829):

4-Phenylthiosemicarbazid $S:C{-}NH{-}NH_2$ / NHC_6H_5 $+ NO_2H$ ⟶ $HS.C{=}N$ / $C_6H_5.N{-}N$ $>N$ n-Phenylpyrro-[abb$_1$]-triazolmercaptan.

4. Aus Amidinen entstehen mit salpetriger Säure sog. Dioxytetrazotsäuren (S. 283), welche bei der Reduction Oxytetrazotsäuren und Tetrazotsäuren liefern; die Tetrazotsäuren sind identisch mit den Tetrazolen (B. **27**, 994; A. **263**, 101; **298**, 90):

$C_6H_5.C{=}NH$ / NH_2 —NO_2H→ $C_6H_5.C{=}N:NO$ / $N{=}N.OH$ (?) —H→ $C_6H_5C{=}N$ / $N{=}N$ $>NH$

Benzenylamidin — Dioxytetrazotsäure — Benzenyltetrazotsäure.

5. Durch Condensation von Diazobenzolimid mit Aldehydphenylhydrazonen mittels Natriumalkoholat in alkohol. Lösung unter Abspaltung von Anilin (B. **43**, 2899):

$CH_3CH:N.NHC_6H_5$ + $N{=}N.NC_6H_5$ ⟶ $CH_3.C:N.N:H:C_6H_5$ / $N:N:NHC_6H_5$ —$-C_6H_5NH_2$→ $CH_3C:N$ / $N:N$ $>NC_6H_5$.

Die Synthese ist ein Seitenstück zur Bildung von Osotriazolen aus Osazonen (S. 811).

6. Aus den durch Umsetzung von Mono- und Diacylhydrazinen mit Diazoniumsalzen entstehenden Diazohydraziden durch Einwirkung von Alkalien (B. **43**, 2904):

NH_2 / $NH.COCH_3$ $+ C_6H_5N_2Cl$ ⟶ $NH.N:NC_6H_5$ / $NH.COCH_3$ ⟶ $N:N{-}{-}$ / $N:C(CH_3)$ $>NC_6H_5$.

7. Schliesslich werden Tetrazole durch Oxydation geeigneter Tetrazoliumverbindungen, der Oxydationsproducte von Formazylverbindungen (s. u.), erhalten.

Verhalten: Der aus einer Kette von 4 N-Atomen und einem C-Atom zusammengesetzte Tetrazolring zeigt z. T. noch grössere Beständigkeit wie die stickstoffärmeren Azole und das Pyrrol, z. B. können, wie bei den Pyrazolen und den Triazolen, die n-phenylirten Derivate durch Nitriren in Nitrophenyltetrazole und die aus diesen durch Reduction gewonnenen Amidophenyltetrazole durch Oxydation in Tetrazole übergeführt werden. Der schwach basische Charakter des Pyrrols und der niederen Pyrroazole ist im Tetrazol durch den Einfluss der N-Atome in den einer starken Säure übergegangen. Wenn man das Pyrrol in mancher Beziehung mit dem Phenol verglichen hat (S. 721), kann man das Tetrazol dem Trinitrophenol zur Seite stellen. Die *Silber-* und *Kupfer*salze der Tetrazole verpuffen heftig beim Erhitzen.

Tetrazol CN_4H_2 (Const. s. oben), F. 156°, sublimirbar, wird gewonnen 1. aus Stickstoffwasserstoffsäure und Blausäure, 2. durch Behandeln des Diazotetrazols (S. 832) mit Alkohol (A. **287**, 243), 3. durch Oxydation von Tetrazolmercaptan mit Salpetersäure, 4. durch Oxydation sowohl von n-Amidophenyl-pyrro-[aa_1b]-triazol (B. **25**, 1412), als von n-Amidophenyl-pyrro-[abb_1]-triazol (B. **34**, 3120), 5. durch Oxydation von Di-p-oxyphenyl-tetrazoliumbetaïn (S. 833), sowie schliesslich 6. durch Oxydation des sog. Naphtotetrazols, eines combinirten Chinolin-Tetrazolringes (B. **33**, 1890). Natriumsalz CN_4HNa+H_2O, Baryumsalz $(CN_4H)_2Ba+3^1/_2H_2O$. Durch Erhitzen mit conc. Salzsäure wird das Tetrazol in CO_2,N_2 und $2NH_3$ zerlegt.

c-**Phenyltetrazol**, *Benzenyltetrazotsäure* $C(C_6H_5)N_4H$, zersetzt sich beim vorsichtigen Erhitzen auf 218° unter Bildung von Diphenyltriazol (S. 819) und Diphenyltetrazin (s. d. und A. **298**, 96); es wird aus Benzenyldioxytetrazotsäure oder aus Benzenylhydrazidin gewonnen; ähnlich entstehen c-**Tolyl-**, c-**Furyltetrazol** und c-**Anisyltetrazol** aus den entsprechenden Hydrazidinen oder Amidinen (B. **28**, 465; A. **298**, 105). n-**Methyl-** und n-**Aethyl-pyrro-**[abb_1]-**triazol**, F. 37° und $Kp._{14}$ 156°, aus den Isonitrilen und Stickstoffwasserstoffsäure. n-**Phenylpyrro-**[aa_1b]-**triazol** $C_6H_5.N.N:CH.N:N$, Oel, aus seiner Carbonsäure. n-**Phenylpyrro-**[abb_1]-**triazol** $C_6H_5.N.CH:N.N:N$, F. 66°, aus Phenylisocyanid und N_3H, aus Diformylhydrazin und Diazobenzolchlorid in alkalischer Lösung, sowie aus seinem Mercaptan (S. 833) durch Oxydation mit Chromsäure (B. **34**, 3120). n-**Phenyl-α-methylpyrro-**[abb_1]-**triazol** $C_6H_5N.C(CH_3):N.N:N$, F. 97,5°, aus Acetyl- und Diacetylhydrazin nach Bildungsweise 6. n-**Phenyl-β-methylpyrro-**[aa_1b]-**triazol** $C_6H_5.N.N:C(CH_3).N:N$, F. 40°, nach Bildungsweise 5. n,α-**Diphenylpyrro-**[abb_1]-**triazol** $C_6H_5N.C(C_6H_5):N.N:N$, F. 146°, entsteht durch Umsetzung von Benzanilidimidchlorid mit Natriumazid (S. 830), ferner aus Benzhydrazid und Diazobenzolchlorid nach Bildungsweise 6, sowie durch eine an die Beckmann'sche Umlagerung erinnernde Atomverschiebung aus dem Umsetzungsproduct von Benzophenonchlorid mit Natriumazid (B. **43**, 3359). n,β-**Diphenylpyrro-**[aa_1b]-**triazol** $C_6H_5N.N:C(C_6H_5).N:N$, F. 107°, wird aus Benzaldehydphenylhydrazon und $C_6H_5N_3$, ferner durch Oxydation von p-Oxyphenyldiphenyltetrazoliumhydroxyd mit MnO_4K, sowie aus dem sog. Guanazylbenzol $C_6H_5C\langle^{N.NH(CN_2H_3)}_{N:NC_6H_5}$ durch Oxydation mit N_2O_3 oder Salpetersäure erhalten (B. **30**, 449) und ist ausgezeichnet durch seine grosse Beständigkeit (B. **29**, 1854). — **Bistetrazol**

$(CHN_4)_2$ (?) entsteht aus dem Additionsproduct von Cyan und Hydrazin mit N_2O_3 (B. **26**, R. 891).

c-**Bromtetrazol** BrC_2HN_4, F. 148°, aus Bromcyan und Stickstoffwasserstoffsäure.

c-**Amidotetrazol**, *Amidotetrazotsäure* $C(NH_2)N_4H$, F. 203°, entsteht aus Diazoguanidinnitrat mit salpetriger Säure unter Zwischenbildung des Amidocarbimidazids (S. 830) und giebt durch weitere Einwirkung von salpetriger Säure **Diazotetrazol**, welches in conc. wässeriger Lösung schon bei 0° explodirt und vielleicht folgende Constitution besitzt: $\overset{N}{\underset{\dot{N}}{}}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}N=N\\N=\dot{N}\end{matrix}$ (vgl. Diazoindazole S. 788 u. a. m.); mit Metalloxyden bilden sich daraus beständige Salze von der Formel: $C(N:N.OMe)N_4Me$. Durch Reduction des Diazotetrazols entsteht **Tetrazylhydrazin** $C(NHNH_2)N_4H$, F. 199° u. Zers. Letzteres wird durch salpetrige Säure in **Tetrazylazoïmid** $C(N_3)N_4H$, eine schön krystallisirende, äusserst explosive Substanz übergeführt (A. **287**, 238). — Durch Oxydation des Amidotetrazols in stark alkalischer Lösung mit MnO_4K erhält man Salze des **Azotetrazols** $(HN_4C)N:N(CN_4H)$, welches in freiem Zustande sehr unbeständig ist, durch Mineralsäuren in: Tetrazylhydrazin, Stickstoff und Ameisensäure, durch Reduction mit Mg-Pulver in **Hydrazotetrazol** $(HN_4C)NH.NH(CN_4H)$, ein weisses, beim Erhitzen explodirendes Pulver verwandelt wird. Behandelt man Lösungen des Hydrazotetrazols oder Azotetrazols mit Brom, so erhält man unter N-Entwicklung zunächst Dibromformaltetrazylhydrazon (1), F. 177°, und weiterhin Isocyantetrabromid (2), F. 42° (vgl. Bd. I und A. **303**, 57):

$$(HN_4C)N:N(CN_4H) \xrightarrow{(1)} (HN_4C)NH.N:CBr_2 \xrightarrow{(2)} Br_2C:N.N:CBr_2.$$

c-**Anilido-n-phenyltetrazol** $C_6H_5NH.CN_4.C_6H_5$, F. 163°, und Homologe werden aus den Amidodiarylguanidinen (S. 106) mit N_2O_3 gewonnen (B. **33**, 1061).

n-**Oxypyrro-[abb₁]-triazol**, aus Knallsäure und N_3H (s. S. 830), zersetzt sich bei 145° unter Entflammung. α-**Phenyl-n-oxypyrro-[abb₁]-triazol** $HON.C(C_6H_5):N.N:N$, F. 121° u. Zers., bildet sich aus Benzhydroximsäurechlorid und Natriumazid sowie aus Benzhydrazidoxim mit salpetriger Säure, wahrscheinlich unter Zwischenbildung des unbeständigen Benzhydroximsäureazids. n-**Phenyl-α-oxypyrro-[abb₁]-triazol** $C_6H_5N.C(OH):N.N:N$, F. 187°, aus Hydrazodicarbonsäureester nach Bildungsweise 6.

c-**Bis-n-oxytetrazol** explodirt bei 176°, sowie auch beim Reiben äusserst heftig; es entsteht aus Oxalhydrazidoxim und salpetriger Säure (B. **42**, 4201):

$$\begin{matrix}HON\\NH_2NH\end{matrix}\!>\!C-C\!<\!\begin{matrix}NOH\\NHNH_2\end{matrix} \xrightarrow{N_2O_3} \begin{matrix}N.N(OH)\\\dot{N}---N\end{matrix}\!>\!C-C\!<\!\begin{matrix}N(OH).N\\N---\dot{N}\end{matrix}.$$

Tetrazol-c-carbonsäureaethylester $(CO_2C_2H_5)CN_4H$, F. 86°, aus Cyanameisensäureester und N_3H, liefert beim Verseifen Tetrazol. **n-Phenylpyrro-[aa₁b]-triazol-β-carbonsäure** $C_6H_5N.N:C(CO_2H).N:N$, F. 138°, bildet sich durch Verseifen des n-Phenylcyantetrazols (S. 830), ferner aus dem Glyoxylsäurephenylhydrazon nach Bildungsweise 5, sowie durch eine eigenartige Atomverschiebung aus dem n-Phenylbenzoyloximidopyrro-[ab]-triazolon (S. 815) beim Behandeln mit kalter Natronlauge (B. **41**, 4055):

$$C_6H_5N\!<\!\begin{matrix}N=N\\CO-\dot{C}:NO.COC_6H_5\end{matrix} \longrightarrow C_6H_5N\!<\!\begin{matrix}N=N\\N=\dot{C}.CO_2H\end{matrix} + C_6H_5CO_2H.$$

Tetrazolmercaptan $HS.CN_4H$, F. 205° u. Zers., entsteht aus seinem Methylaether $CH_3S.CN_4H$, F. 151° u. Zers., durch Erhitzen mit HJ-Säure. Dieser Aether wird aus Methylthiosemicarbazid $CH_3SC{<}^{NH_2}_{NNH_2}$ mit N_2O_3 gewonnen. Das Mercaptan giebt durch Oxydation mit Salpetersäure Tetrazol, mit MnO_4K dagegen **Tetrazolsulfosäure** $C(SO_3H)N_4H$, welche durch Kalischmelze c-**Oxytetrazol** $C(OH)N_4H$, F. 254°, liefert (B. **34**, 3110).

n-Phenyl-α-thiotetrazolin $S{:}C{-}NH{-}N{=}N{-}N.C_6H_5$ (?), F. 142—145° u. Zers., aus Phenylthiosemiçarbazid mit salpetriger Säure (s. S. 830), geht durch Digeriren mit Natron in das isomere **Phenyltetrazolmercaptan**, n-*Phenyl-pyrro*-[abb₁]-*triazolmercaptan* $HS.C{=}N{-}N{=}N{-}N.C_6H_5$, F. 150°, über; beide Verbindungen geben das gleiche Silbersalz, aus welchem mit Jodmethyl n-Phenyltetrazolmethylsulfid gebildet wird; Oxydation mit MnO_4K liefert n-Phenyltetrazolsulfosäure $C(SO_3H)N_4C_6H_5$, aus welcher durch Erhitzen mit HCl unter Abspaltung der Sulfogruppe n-Phenyl-α-oxytetrazol (S. 832) entsteht.

Als **Tetrazolium**verbindungen werden die Substanzen aufgefasst, welche sich durch Oxydation von Formazylverbindungen (S. 284) in ähnlicher Weise bilden, wie die Azoammoniumverbindungen (S. 813) aus den o-Anilidoazoverbindungen (B. **27**, 2920), und Osotetrazone aus den Osazonen (S. 811):

Formazylwasserstoff $HC{<}^{N.NHC_6H_5}_{N{:}NC_6H_5} \xrightarrow{O} HC{<}^{N.NC_6H_5}_{N{:}N(OH)C_6H_5}$ n-Diphenyltetrazoliumhydroxyd.

Ueber den Einfluss von Substituenten auf diese Ringschliessung s. B. **31**, 1746. — Die Oxydation wird am besten durch Amylnitrit mit Salzsäure erreicht. Die Tetrazoliumhydroxyde sind, wie alle Ammoniumhydroxyde, starke Basen, durch Reduction mit Schwefelammonium werden sie in die Formazylverbindungen zurückgeführt.

n-Diphenyltetrazoliumchlorid $CHN_4(C_6H_5)_2Cl$, F. 268° u. Zers., entsteht auch durch CO_2-Abspaltung aus der **Diphenyltetrazoliumchloridcarbonsäure** $CN_4(C_6H_5)_2Cl.CO_2H$, F. 257° u. Zers.; der Ester dieser Säure entsteht aus Formazylcarbonsäureester (S. 166) und geht ebenso wie die Säure leicht in ein Betaïn: $C{<}^{N-NC_6H_5}_{N=NC_6H_5}$ (mit CO—O) über. Das auf analogem Wege gewonnene **p_2-Dioxydiphenyltetrazoliumbetaïn**, F. 179° u. Zers., lässt sich zu Tetrazol oxydiren (B. **28**, 1693), wodurch der Zusammenhang zwischen den Tetrazolen und den Tetrazoliumverbindungen nachgewiesen ist; ebenso giebt **p-Monoxyphenyldiphenyltetrazoliumchlorid**: Diphenyltetrazol (B. **29**, 1852). **Cyclo-diphenyltetrazoliumchloridcarbonsäureester** $CO_2R.C{<}^{N-N-C_6H_4}_{N=NCl-C_6H_4}$, aus Cycloformazylcarbonester (S. 533; A. **295**, 335).

4. Sechsgliedrige heterocyclische Substanzen.

A. Monoheteroatomige sechsgliedrige Ringe.

1. Sechsgliedrige Ringe mit einem O-Glied. Es gehören hierher eine Reihe von cyclischen Verbindungen, welche ihrer Natur nach schon bei den Fettsubstanzen oder fettaromatischen Substanzen mit offener Kette abgehandelt wurden, mit denen sie genetisch verknüpft

sind. Solche Verbindungen sind: die Anhydride der ε-Glycole, die δ-Lactone, wie δ-Valerolacton, die Anhydride der Glutarsäuren (s. Bd. I) u. a. m., z. B.:

$$CH_2\langle{CH_2-CH_2 \atop CH_2-CH_2}\rangle O \qquad CH_2\langle{CH_2-CH_2 \atop CH_2-CO}\rangle O \qquad CH_2\langle{CH_2-CO \atop CH_2-CO}\rangle O$$

Pentylenoxyd δ-Valerolacton n-Glutarsäureanhydrid.

Den gesättigten δ-Lactonen und δ-Carbonsäureanhydriden entsprechen ungesättigte δ-Lactone und Carbonsäureanhydride; Anhydride ungesättigter ε-Glycole sind nicht bekannt (vgl. dagegen C. 1907 I, 1427), wohl aber Anhydride von Diolefindioxyketonen. Es sind die sog. **γ-Pyrone**, die mit den Diolefin-δ-oxycarbonsäurelactonen, den α-**Pyronen** isomer sind:

$$CO\langle{CH=CH \atop CH=CH}\rangle O \qquad \overset{2}{CH}\langle{\overset{3}{C}H=\overset{4}{C}H \atop CH-CO}\rangle O; \qquad CO\langle{\overset{2}{C}H=\overset{3}{C}H \atop CH_2-CO}\rangle O \qquad CH\langle{CH_2-CO \atop CH-CO}\rangle O$$

(1 below the lower CH in α-Pyron and α,γ-Pyronon)

γ-Pyron α-Pyron α,γ-Pyronon Glutaconsreanhydrid.

Die Pyrone und verwandten Substanzen sind dadurch ausgezeichnet, dass sie durch Erwärmen mit Ammoniak unter Ersatz des Brückensauerstoffatoms durch NH in *Pyridone* oder Oxypyridine (S. 854) übergehen, z. B.:

$$CH\langle{C(CO_2H)=CH \atop CH-CO}\rangle O \xrightarrow{NH_3} CH\langle{C(CO_2H)=CH \atop CH-CO}\rangle NH;$$

α-Pyron-3-carbonsäure, Cumalinsäure Oxynicotinsäure

$$CO\langle{CH=C(CH_3) \atop CH=C(CH_3)}\rangle O \longrightarrow CO\langle{CH=C(CH_3) \atop CH=C(CH_3)}\rangle NH$$

Dimethyl-γ-pyron Lutidon, α,α₁-Dimethyl-γ-pyridon.

a) Zu den α-Pyronen gehören die sog. Cumaline: **α-Pyron, Cumalin** $C_5H_4O_2$ und **2,4-Dimethyl-α-pyron, Dimethylcumalin** $C_5H_2(CH_3)_2O_2$ (Bd. I) entstehen aus ihren Carbonsäuren: **Cumalinsäure**, *α-Pyron-3-carbonsäure* $C_5H_3O_2.CO_2H$, welche aus Aepfelsäure mit SO_4H_2, und **Dimethylcumalinsäure**, *Isodehydracetsäure, 2,4-Dimethyl-α-pyron-3-carbonsäure* $C_5H(CH_3)_2O_2$. COOH, welche aus Acetessigester mit SO_4H_2, sowie durch Umsetzung von Natriumacetessigester mit β-Chlorcrotonsäureester gewonnen wird (s. Bd. I). Ueber **Aethoxycumalindicarbonsäureester** $C_5HO_2(OC_2H_5)(COOC_2H_5)_2$, F. 94°, aus Dicarboxyglutaconsäureester u. a. m. s. A. **297**, 86; J. pr. Ch. [2] **58**, 404. **Phenylcumalin, 1-Phenyl-α-pyron** $C_5H_3(C_6H_5)O_2$, F. 68°, findet sich in der *Coto*rinde, durch Reduction giebt es δ-Phenylvaleriansäure, mit Ammoniumacetat α-Phenylpyridon (B. **29**, 1673, 2659). **α-Pyron-4-carbonsäure**, F. 228°, entsteht aus Oxalcrotonsäureester mit Alkalien (C. 1900 II, 174). **1-Phenyl-α-pyron-4-carbonsäureester**, aus Phenylpropargylidenmalonsäureester (B. **36**, 3671). Eine Reihe von α-Pyronderivaten sind durch Condensation von Acetylencarbonsäureestern mit β-Diketonen oder β-Ketonsäureestern und Natriumaethylat erhalten worden (C. 1899 II, 608 u. a. O.). **4-Methyl-α-pyron-1,3-dicarbonsäureester** $C_5HO_2(CO_2C_2H_5)_2(CH_3)$, F. 80°, durch Condensation von Aethoxymethylenmalonester mit Natriumacetessigester (C. 1908 II, 523).

Von dem α,γ-Pyronon (s. o.) leiten sich ab: **Dehydracetsäure**, *1-Aceto-3-methylpyronon* $CH_3\dot{C}:CH.CO.CH(COCH_3)CO.\dot{O}$ (B. **43**, 1070), die durch Kochen von Acetessigester, sowie durch Polymerisation des Ketens $CH_2=CO$

(B. **41**, 597) und daher auch aus Acetylchlorid mit tertiären Basen (A. **323**, 247) und durch Einwirkung von P_2O_5 auf siedendes Essigsäureanhydrid (B. **40**, 362) entsteht. Sie bildet sich ferner durch CO_2-Abspaltung aus der **Dehydracetcarbonsäure**, *1-Aceto-3-methylpyronon-2-carbonsäure*, die aus Acetondicarbonsäure mit Essigsäureanhydrid gewonnen wird (A. **273**, 186). Beim Erhitzen mit conc. SO_4H_2 geht die Dehydracetsäure in die **Triacetsäure**, *3-Methylpyronon* über (B. **24**, R. 857), die andererseits durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wieder in Dehydracetsäure verwandelt wird (B. **37**, 3387). Weitere α,γ-Pyronone sind durch Einwirkung tertiärer Basen auf Monoalkylacetylchloride gewonnen worden (A. **378**, 261).

b) γ-Pyrone entstehen allgemein aus 1,3,5-Triketonen durch H_2O-Abspaltung (B. **24**, 111):

$$CO\begin{matrix}\diagup CH_2.CO.CO_2R \\ \diagdown CH_2.CO.CO_2R\end{matrix} \longrightarrow CO\begin{matrix}\diagup CH{=}C{-}CO_2R \\ \diagdown CH{=}C{-}CO_2R\end{matrix}\!\!>O$$

Acetondioxalester — Chelidonsäureester (s. u.).

Umgekehrt werden sie durch Alkalien leicht wieder in Triketone umgewandelt. Obgleich die Pyrone ein Ketonsauerstoffatom enthalten, reagiren sie nicht mit Hydroxylamin u. dgl.; vgl. auch Xanthone (S. 839); auch Halogene addiren sich nicht an die Pyrone. Eigentümlich ist die Fähigkeit der Pyrone, besonders des Dimethylpyrons, sich mit Säuren und Metallhaloïden zu salzartigen, leicht wieder in die Componenten dissociirenden Additionsproducten zu vereinigen. Man hat hieraus auf die Vierwertigkeit des Sauerstoffs in diesen Verbindungen geschlossen (vgl. Cineol S. 479 und C. 1900 II, 313; A. **364**, 1; **376**, 217).

γ-Pyron, Pyrokoman $C_5H_4O_2$, F. 32°, Kp. 315°, entsteht aus seinen Carbonsäuren, Koman- und Chelidonsäure, durch CO_2-Abspaltung beim Erhitzen (B. **37**, 3744). Das Pyron, das als Anhydrid des Bisoxymethylenacetons: CH(OH):CH.CO.CH:CH(OH) aufgefasst werden kann, lässt sich leicht zu Derivaten desselben aufspalten; so entsteht mit Natronlauge und Benzoylchlorid das Dibenzoylbisoxymethylenaceton, mit Kaliummethylat das K-Salz des Bisoxymethylenaceton-monomethylaethers: CH_3OCH:CHCO CH:CHOK, durch Acetalisirung mit Orthoameisensäureester und Salzsäure das Hexaaethylacetal des Diformylacetons: $(C_2H_5O)_2CH.CH_2.C(OC_2H_5)_2CH_2.CH(OC_2H_5)_2$ (vgl. die Aufspaltung des Furfurans zum Succindialdehydtetramethylacetal S. 710). Aus den Derivaten des Bisoxymethylenacetons kann das Pyron leicht regenerirt werden (B. **38**, 1461). **Mono- und Dibrompyron**, F. 114° und 157°, werden durch Einwirkung von unverdünntem Brom auf Pyron erhalten (B. **38**, 3562). **α,α₁-Dimethyl-γ-pyron** $C_5H_2(CH_3)_2O_2$, F. 132° (Sublimation schon bei 80°), Kp. 248°, entsteht aus Dehydracetsäure beim Erhitzen mit HJ-Säure, oder aus seiner Dicarbonsäure (s. u.) (A. **257**, 253). Chlorhydrat $C_7H_8O_2.HCl + 2H_2O$; Chloroplatinat $(C_7H_8O_2)_2H_2PtCl_6$, Oxalat $(C_7H_8O_2)C_2O_4H_2$. Beim Kochen mit Barythydrat liefert es: Diacetylaceton, mit Jodmethyl: Dimethyldiacetylaceton, das beim Erwärmen mit Salzsäure in **Tetramethyl-γ-pyron** $C_5(CH_3)_4O$, F. 92°, übergeht (C. 1900 II, 313). Beim Erwärmen mit Ammoniak bildet das Dimethylpyron: Lutidon (S. 855). **α-Phenyl-α₁-methyl-γ-pyron**, F. 88°, und **α,α₁-Diphenyl-γ-pyron**, F. 139°, sind durch Condensation von Phenylpropiolsäureester mit Aceton bez. Acetophenon gewonnen worden (C. 1908 I, 1703).

β-Oxy-γ-pyron, *Pyrokomen-* oder *Pyromekonsäure* $C_5H_3(OH)O_2$, F. 121°, Kp. 228°, entsteht durch Destillation seiner Carbonsäuren, Komen- und Mekonsäure; mit Basen bildet es unbeständige Salze, mit N_2O_3 entsteht

eine von der tautomeren *Keto*form $CO\langle{}^{CO.CH_2}_{CH:CH}\rangle O$ abzuleitende Isonitrosoverbindung, welche durch Reduction in Pyromekazonsäure, α,β,γ-*Trioxypyridin* übergeht (C. 1902 I, 1365). **α-Methyl-β-oxy-γ-pyron**, *Maltol*, F. 159°, ist in den Nadeln der Edeltanne und in der Lärchenrinde aufgefunden worden und bildet sich auch beim Röstprocess des Malzes (B. **36**, 3407; C. 1905 II, 680).

Pyron-α-carbonsäure, *Komansäure* $C_5H_3(COOH)O_2$, F. 250° u. Zers., entsteht aus Chelidonsäure durch Abspaltung von CO_2; zerfällt beim Kochen mit Kalk in Aceton, Ameisensäure und Oxalsäure; giebt mit NH_3: Oxypicolinsäure (S. 861). **Pyron-α,α₁-dicarbonsäure, Chelidonsäure** $C_5H_2(COOH)_2O_2$, F. 220°, findet sich zugleich mit Aepfelsäure in Schöllkraut, *Chelidonium majus* (A. **57**, 274) und kann leicht aus Acetondioxalsäure durch H_2O-Abspaltung gewonnen werden. Die Chelidonsäure bildet farblose Salze; durch Erwärmen mit Alkalien wird sie wieder in Salze der Acetondioxalsäure oder *Xanthochelidonsäure* übergeführt, welche gelb gefärbt sind; durch Reduction entsteht Acetondiessigsäure oder Hydrochelidonsäure (s. Bd. I) und norm. Pimelinsäure. NH_3 giebt Oxypyridindicarbonsäure (S. 861).

β-Oxypyron-α₁-carbonsäure, *Komensäure* $C_5H_2(OH)(COOH)O_2$ (C. 1905 II, 678), aus Mekonsäure, bildet mit NH_3 Dioxypicolin- oder Komenaminsäure (S. 862), welche auch aus **β-Oxypyron-α,α₁-dicarbonsäure, Mekonsäure** $C_5H(OH)(CO_2H)_2O_2 + 3H_2O$ entsteht, die sich an Morphin (s. d.) gebunden im Opium (A. **83**, 352) findet. Sie spaltet leicht CO_2 ab; mit Eisenoxydsalzen wird sie dunkelrot gefärbt. Die Constitution dieser Säuren ist u. a. aus ihren Spaltungsproducten mittelst Barythydrat erschlossen worden (C. 1900 II, 384).

Dimethylpyrondicarbonsäure $C_5(CH_3)_2(COOH)_2O_2$; ihr Diaethylester, F. 80°, entsteht aus Carbonyldiacetessigester $CO[CH(CO_2R)COCH_3]_2$ durch H_2O-Abspaltung (B. **20**, 154; vgl. auch B. **24**, R. 573).

Tetrahydropyronderivate entstehen durch Condensation von Acetondicarbonsäureestern mit Aldehyden mittelst Salzsäure (B. **29**, 994, 2051):

$$CO\langle{}^{CH_2(CO_2R)}_{CH_2(CO_2R)} + 2OCHC_6H_5 \longrightarrow CO\langle{}^{CH(CO_2R)-CH(C_6H_5)}_{CH(CO_2R)-CH(C_6H_5)}\rangle O.$$

Dimethyl- und Diphenyltetrahydropyrondicarbonsäurediaethylester, F. 102° und 115°; die freien Säuren geben unter CO_2-Abspaltung die Tetrahydropyrone, welche durch Mineralsäuren leicht zu Diolefinketonen gespalten werden; **αα₁-Diphenyltetrahydropyron**, F. 131°, giebt Dibenzalaceton. Im Gegensatz zu den Pyronen liefern die Tetrahydropyrone glatt Oxime (B. **30**, 2801; **31**, 1508; **32**, 809, 1744). **Diphenyldimethyltetrahydropyron** $C_5H_4O_2(CH_3)_2(C_6H_5)_2$, F. 106°, Kp.₂₀ 236°, entsteht aus Diaethylketon mit 2 Mol. Benzaldehyd bei Gegenwart von alkohol. Alkali (B. **29**, 1352).

Benzoderivate des α-Pyrons sind die

Cumarine $C_6H_4\begin{cases}[1]CH{=}CH \\ [2]O{-}\dot{C}O\end{cases}$ und **Isocumarine** $C_6H_4\begin{cases}[1]CH{=}CH \\ [2]CO{-}\dot{O}\end{cases}$, von denen die letzteren durch Ammoniak mit gleicher Leichtigkeit in Benzopyridon- oder Oxyisochinolin-derivate übergeführt werden können, wie die Pyrone in Pyridone.

Cumarin und seine Homologen sind als Lactone von o-Oxyzimmtsäuren bereits im Anschluss an die letzteren (S. 411) abgehandelt worden. Isocumarine, die Lactone der den o-Oxyzimmtsäuren isomeren Phenyloxyolefin-o-carbonsäuren (S. 417), entstehen allgemein nach folgenden Me-

thoden: 1. Benzyliden- und Alkylidenphtalide können umgelagert werden in Isobenzalphtalide oder Isocumarine (B. 20, 2363; 24, 3973):

$$\text{Benzalphtalid}\quad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C{=}CHC_6H_5\\ >O\\ CO\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH{=}CC_6H_5\\ |\\ CO{-}O\end{matrix}\right.\quad\text{Phenylisocumarin.}$$

2. Aus den durch Einwirkung von Säureanhydriden oder Chloriden auf o-Cyanbenzylcyanid entstehenden Condensationsproducten bilden sich durch Behandlung mit Säuren unter Abspaltung der einen und Verseifung der anderen CN-Gruppe Isocumarine (B. 25, 3566; 27, 827):

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2(CN)\\ CN\end{matrix}\right. \xrightarrow{(RCO)_2O} C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CN){=}CR\\ CN\quad OCOR\end{matrix}\right. \xrightarrow{H_2O} C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH{=}CR\\ CO{-}O\end{matrix}\right. .$$

Benzopyranole. Abkömmlinge des Benzo-α-pyrons, die statt der $>CO$-Gruppe des Benzopyrons die Gruppe $>C\left\langle\begin{matrix}OH\\ R\end{matrix}\right.$ enthalten, und daher als *Benzopyranole* bezeichnet werden, entstehen durch Condensation von o-Oxybenzaldehyden und Ketonen mittelst Säuren:

$$C_6H_4\begin{cases}CHO\\ OH\end{cases} + \begin{matrix}CH_3\\ |\\ CO.CH_3\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}CH{=}CH\\ O{-}\dot{C}(OH)(CH_3)\end{cases}.$$

Die einfachsten Benzopyranole sind wenig beständige Verbindungen. Mit Mineralsäuren und Metallhaloïden liefern sie ähnlich wie das Xanthydrol und Phenylxanthenol (S. 840) intensiv farbige, z. T. recht beständige, salzartige Verbindungen (A. 364, 17; 370, 196).

α-Phenylbenzopyranol aus Acetophenon und Salicylaldehyd, wird durch Natronlauge wieder in die Componenten gespalten. **α,β-Diphenylbenzopyranol**, F. 122°, aus Salicylaldehyd und Desoxybenzoïn.

Zu den Benzopyranolen gehört auch eine Gruppe von Farbstoffen, die durch Condensation mehrwertiger Phenole, wie Resorcin, Pyrogallol, Phloroglucin, Oxyhydrochinon mit β-Diketonen entstehen:

$$(HO)_2C_6H_2\begin{cases}H\\ OH\end{cases} + \begin{matrix}C_6H_5CO\\ C_6H_5CO.\dot{C}H_2\end{matrix} \longrightarrow (HO)_2C_6H_2\begin{cases}C(C_6H_5){:}CH\\ O{-}\!{-}\!{-}\dot{C}(OH)(C_6H_5)\end{cases}.$$

Die bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Chlorzink auf Phenole neben den Oxyacetophenonen (S. 317) entstehenden Farbstoffe wie Phenaceteïn, Resaceteïn, Orcaceteïn sind ebenfalls als Benzopyranole aufzufassen (B. 34, 1189, 2368; 35, 1799; 36, 1941, 3607; 37, 354, 1791; 39, 850).

Als Dibenzo-α-pyron ist das **Biphenylmethylolid** $\begin{matrix}C_6H_4.CO\\ \dot{C}_6H_4\,\dot{O}\end{matrix}$, das Lacton der o-Oxyphenyl-o-benzoësäure (S. 537) zu betrachten.

Vom **Benzo-** und **Dibenzo-γ-pyron** leiten sich eine grosse Anzahl gelber Pflanzenfarbstoffe ab (v. Kostanecki), die z. T. ähnlich wie die einfachen γ-Pyrone (S. 834) mit Säuren salzartige Verbindungen liefern.

γ-Benzopyron $C_6H_4\begin{cases}[1]CO{-}CH\ (\alpha)\\ [2]O{-}\!{-}\dot{C}H\ (\beta)\end{cases}$. Der Stammkörper dieser Gruppe hat den Namen Chromon erhalten, während das β-Phenylbenzopyron, dessen Gruppirung sich speciell in vielen gelben Pflanzenfarbstoffen vorfindet, Flavon genannt wird. Chromone und Flavone entstehen:

1. aus ihren α-Carbonsäuren, die man durch Condensation von Phenoxyfumarsäuren mittelst Schwefelsäure erhält (C. 1900 II, 965; 1901 I, 1009; II, 1052):

$$C_6H_5OC\langle^{COOH}_{CHCOOH} \longrightarrow C_6H_4\left\{\begin{matrix}O—CCOOH\\CO—\ddot{C}H\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\{\begin{matrix}O—CH\\CO—\ddot{C}H\end{matrix}\right.$$ Chromon;

2. aus o-Oxybenzoyl-β-ketonen und o-Oxybenzoylbrenztraubensäureestern entstehen β-Alkyl- oder Aryl-chromone bez. Chromon-β-carbonsäuren:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\COCH_2COCH_3\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\{\begin{matrix}O—CCH_3\\CO.\ddot{C}H\end{matrix}\right.; \quad C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\COCH_2COCOOR\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\{\begin{matrix}O—CCOOH\\CO.\ddot{C}H\end{matrix}\right..$$

3. Flavone entstehen ferner aus Benzyliden-o-oxyacetophenondibromiden mit Alkali:

$$C_6H_4\langle^{OCOCH_3}_{CO.CHBr.CHBrC_6H_5} \longrightarrow C_6H_4\langle^{O—C.C_6H_5}_{CO—\ddot{C}H}.$$

Substituirte Benzyliden-o-oxyacetophenone condensiren sich teils schon bei ihrer Synthese, teils beim Behandeln mit Salzsäure zu Dihydroflavonen oder Flavanonen:

$$C_2H_5OC_6H_3\left\{\begin{matrix}OH\\COCH{:}CHC_6H_3(OCH_3)_2\end{matrix}\right. \longrightarrow C_2H_5OC_6H_3\left\{\begin{matrix}O—CHC_6H_3(OCH_3)_2\\CO—\dot{C}H_2\end{matrix}\right.$$
3-Aethoxy-3′,4′-dimethoxyflavanon,

mit N_2O_3 liefern diese Flavanone Isonitrosoverbindungen, welche durch hydrolytische Spaltung in Hydroxylamin und Flavonole zerfallen; auf diesem Wege sind die Synthesen des *Fisetins*, *Quercetins* und des *Kämpferols* (s. u.) verwirklicht worden, z. B.:

$$CH_3OC_6H_3\left\{\begin{matrix}O—CHC_6H_3(OCH_3)_2\\CO.\dot{C}{:}(NOH)\end{matrix}\right. \longrightarrow CH_3OC_6H_3\left\{\begin{matrix}O—CC_6H_3(OCH_3)_2\\CO.\ddot{C}(OH)\end{matrix}\right. \longrightarrow HOC_6H_3\left\{\begin{matrix}O—CC_6H_3(OH)_2\\CO.\ddot{C}(OH)\end{matrix}\right.$$
Fisetin.

Durch Behandlung mit Brom und Alkali gehen manche substituirte Benzyliden-o-oxyacetophenone in die Flavone über (B. **33**, 1478); andere Benzal-o-oxyacetophenone liefern beim Behandeln ihrer Dibromide mit Alkali statt Flavone die isomeren Benzylidencumaranone: $C_6H_4\langle^{CO}_{O}\rangle C{:}CHC_6H_5$ (S. 736, 737) (B. **32**, 309). Andererseits können die Dibromide der Benzylidencumarone durch Einwirkung von Alkali unter bestimmten Bedingungen in Flavonole umgewandelt werden (B. **41**, 4233).

Durch Erhitzen mit Alkali werden die Flavone zunächst zu o-Oxyphenyl-β-diketonen, wie $C_6H_4\langle^{OH}_{COCH_2COC_6H_5}$ gespalten, die dann weitere Spaltung nach zwei Richtungen erleiden: es bildet sich Acetophenon und o-Oxybenzoësäure, bez. o-Oxyacetophenon und Benzoësäure (B. **33**, 330). Die Oxyflavone und Oxyflavonole, von denen eine grosse Anzahl synthetisch dargestellt wurde (B. **38**, 2177), färben meist Tonerdebeizen gelb an (B. **39**, 86).

Benzo-γ-pyron, *Chromon* $C_6H_4[C_3H_2O_2]$, F. 59°, wird durch Erhitzen seiner β-Carbonsäure, F. 251° u. Zers., erhalten, die aus Phenoxyfumarsäure mit conc. SO_4H_2, sowie aus o-Oxybenzoylbrenztraubenester mit Salzsäure gewonnen wird (s. o.). **β-Methylchromon,** F. 71°, aus o-Methoxybenzoylaceton mit HJ-Säure nach Bildungsweise 2 (s. o.); nach derselben Methode sind besonders Oxychromone dargestellt worden: vgl. die Zusammenstellung B. **35**, 2890. Ueber die Bildung von Bz-Oxy-α-chromonol aus Brasilin s. S. 693.

Flavon, *β-Phenylbenzo-γ-pyron* $C_6H_4[C_3O_2H(C_6H_5)]$, F. 97°, wird aus Benzyliden-o-acetoxyacetophenondibromid, sowie aus o-Oxybenzoylaceton erhalten. **Chrysin,** *1,3-Dioxyflavon* $(OH)_2[1,3]C_6H_2[C_3O_2H(C_6H_5)]$, F. 275°, in den Knospen verschiedener *Pappelarten* vorkommend, wurde synthetisch

aus dem Condensationsproduct von Phloracetophenontrimethylaether, Benzoëester und $NaOC_2H_5$, durch Kochen mit HJ-Säure erhalten (B. **32**, 2448; **37**, 3167). **Apigenin**, 1,3,4′-*Trioxyflavon* $(OH)_2[1,3]C_6H_2[C_3O_2H(C_6H_4[4']OH)]$, F. 347°, findet sich in Form des Glycosids *Apiin* in der Petersilie und dem Sellerie; synthetisch wurde es aus dem Condensationsproduct von Phloroacetophenontrimethylaether und Anissäureester dargestellt (B. **33**, 1988, 2334; **38**, 931; A. **318**, 121). **Luteolin**, 1,3,3′,4′-*Tetraoxyflavon* $(OH)_2[1,3]C_6H_2[C_3O_2H.C_6H_3[3',4'](OH)_2]$, F. 329°, der gelbe Farbstoff des Wau, *Reseda luteola* (vgl. S. 328), ist durch Condensation von Phloracetophenontrimethylaether mit Veratrumsäureester etc. erhalten worden (B. **33**, 3410; **34**, 1449; **37**, 2625).

Die folgenden Farbstoffe leiten sich von dem **Flavonol** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}O—C.C_6H_5\\CO—\ddot{C}(OH)\end{matrix}\right.$, hellgelbe Nadeln, F. 170°, ab, das aus dem durch Kochen von o-Oxybenzylidenaceton mit Salzsäure gewonnenen **Flavanon** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}O—CH.C_6H_5\\CO—\dot{C}H_2\end{matrix}\right.$, F. 76°, durch hydrolytische Spaltung seiner Isonitrosoverbindung dargestellt wurde (B. **37**, 2819). **Galangin**, 1,3-*Dioxyflavonol*, ist neben dem Kämpferol (s. u.) in der *Galanga*wurzel enthalten; Synthese s. B. **37**, 2803. **Fisetin** $HO[3]C_6H_3\left\{\begin{matrix}O—C.C_6H_3[3,4](OH)_2\\CO—\ddot{C}(OH)\end{matrix}\right.$ und **Quercetin** $(HO)_2[1,3]C_6H_2\left\{\begin{matrix}O—CC_6H_3[3,4](OH)_2\\CO—\ddot{C}(OH)\end{matrix}\right.$, für diese Farbstoffe, von denen der erstere aus dem Fisetholz von *Rhus cotinus*, sowie aus dem Quebrachoholz von *Quebracho Colorado* (B. **29**, R. 853), der letztere aus dem Quercitrin (S. 692), dem Glycosid der Rinde von *Quercus tinctoria*, sowie aus den Blüten der Rosskastanie und aus den Zwiebelschalen (B. **29**, R. 779) gewonnen wird, sind die obigen Constitutionsformeln aus ihren Spaltungsproducten, sowie durch die Synthese erschlossen worden (s. oben u. B. **37**, 1402; **38**, 3587). **Kämpferol**, [1,3,4′]-*Trioxyflavonol* $(HO)_2[1,3]C_6H_2[C_3O_2(OH).C_6H_4[4]OH]$ ist ein Bestandteil der *Galanga*wurzel und findet sich ferner als Rhamnosid Kämpferitrin $C_{27}H_{30}O_{14}$ im Javaindigo (C. 1907 I. 1439) und als Glucosid Robinin in den Blättern von *Robinia pseudacacia* (C. 1909 II, 2082) (Synthese: B. **37**, 2096; vgl. C. 1900 II, 1273). **Morin**, [1,3,2′,4′]-*Tetraoxyflavonol*, aus *Morus tinctoria*, wurde synthetisch aus dem Condensationsproduct von 2,4-Dimethoxybenzaldehyd mit Phloracetophenondimethylaether gewonnen (B. **39**, 625). **Myricetin**, [1,3,3′,4′,5′]-*Pentaoxyflavonol* $C_{15}H_{10}O_8$, ist ein in der Rinde von *Myrica nagi* enthaltener gelber Farbstoff (C. 1902 I, 815). Ueber weitere sehr wahrscheinlich ebenfalls in diese Gruppe gehörige gelbe Farbstoffe, wie das **Vitexin** aus *Vitex littoralis*, das **Scoparin** aus Ginster, *Spartium scoparium* u. a. m. s. C. 1898 I, 851; 1899 I, 127; II, 126; 1901 II, 1078.

Dibenzopyrone sind die sog. **Xanthone** (ξανθός, gelb) oder *Diphenylenketonoxyde*, die man auch als Ketonderivate des **Xanthens** oder *Methylendiphenyloxyds* betrachten kann (B. **26**, 72):

Xanthon: CO ... O (Ringstellen 1–8, 1′–8′) (A. **372**, 98). Xanthen: CH_2 ... O

Die Xanthone besitzen *chromogenen* Character und stehen den Thioxanthonen (S. 842), Acridonen (s. d.) und Thiodiphenylaminen nahe. Allgemein werden sie erhalten:

1. Aus Arylsalicylsäuren durch Abspaltung von Wasser (B. **38**, 2111; A. **355**, 359):

$$C_6H_4\langle{}^{COOH}_{O——C_6H_5} \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{CO}_{O}\rangle C_6H_4.$$

2. Durch Condensation von Salicylsäure mit Phenolen durch SO_4H_2, Essigsäureanhydrid u. a. (B. **21**, 502; vgl. **34**, 4136; C. 1903 II, 292):

$$\underset{\text{Resorcin}}{(HO)C_6H_3\langle{}^{H}_{OH}} + \underset{\text{Salicylsäure}}{{}^{OH.CO}_{OH}\rangle C_6H_4} \longrightarrow \underset{\text{Oxyxanthon.}}{(HO)C_6H_3\langle{}^{CO}_{O}\rangle C_6H_4}$$

3. Xanthone entstehen ferner durch Destillation der Orthophosphorsäureester von Phenolen mit Kaliumcarbonat (C. 1903 I, 1266).

Xanthen, *Methylendiphenylenoxyd* $C_{13}H_{10}O$, F. 99°, Kp. 312°, entsteht aus Xanthon und Oxyxanthonen durch Reduction; durch Schmelzen mit Kali bildet es o-Dioxybenzophenon (S. 549). **4,4'-Dimethylxanthen**, *α-Pyrokresol*, F. 196°, findet sich im Steinkohlenteer (M. **31**, 897). *7*-**Phenylxanthen**, F. 145°, durch Reduction von Phenylxanthenol (s. u.) *7,7*-**Diphenylxanthen**, F. 200°, aus o-Phenoxytriphenylcarbinol durch Wasserabspaltung (B. **37**, 2367). **Tetramethyldiamidoxanthen**, *Tetramethyldiamidodiphenylmethanoxyd* $(CH_3)_2NC_6H_3\langle{}^{CH_2}_{O}\rangle C_6H_3N(CH_3)_2$, F. 116°, aus Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethan mit SO_4H_2 gewonnen, ist die Leukobase des Farbstoffs Pyronin (S. 841) (B. **27**, 3303). **Dinaphtoxanthen** $C_{10}H_6\langle{}^{CH_2}_{O}\rangle C_{10}H_6$, F. 199°, entsteht durch Condensation von Formaldehyd mit β-Naphtol (S. 652) B. **26**, 84). **Octohydroxanthendion** $CH_2[C_6H_6O]_2O$, F. 163°, entsteht aus Methylenbishydroresorcin (S. 542) mit Essigsäureanhydrid (A. **309**, 348).

Xanthydrol $C_6H_4\langle{}^{CH(OH)}_{O}\rangle C_6H_4$ wird durch vorsichtige Reduction von Xanthon erhalten; es ist eine leicht veränderliche Substanz, welche gleich dem Benzhydrol (S. 542) grosse Neigung besitzt, unter H_2O Abspaltung in ihren Aether **Xanthydrolaether** $(C_{13}H_9O)_2O$, F. 200°, überzugehen (B. **26**, 1276). **Dinaphtoxanthydrol** $HOCH(C_{10}H_6)_2O$ findet sich unter den Einwirkungsproducten von Chloroform und Alkali auf β-Naphtol (C. 1902 II, 124; A. **376**, 195). *7*-**Phenylxanthenol** $C_6H_4\langle{}^{C(OH)(C_6H_5)}_{O}\rangle C_6H_4$, F. 158°, aus Xanthon und C_6H_5MgBr.

Das Xanthydrol, Dinaphtoxanthydrol und in noch höherem Maasse das Phenylxanthenol zeigen eine ähnliche abnorm leichte Beweglichkeit der Hydroxylgruppe, wie das Triphenylcarbinol (S. 555). Die OH-Gruppe kann leicht durch Cl und Br ersetzt werden. Die hierdurch entstehenden, in festem Zustande farblosen Chloride und Bromide, die dem farblosen Triphenylchlormethan (S. 556) entsprechen, vereinigen sich mit überschüssiger Mineralsäure oder Metallhaloïden zu intensiv farbigen Doppelsalzen. Aehnlich wie beim Triphenylcarbinol sind die Sulfate und Perchlorate der Xanthydrole auch in festem Zustande intensiv farbig. Man kann diesen Verbindungen vielleicht eine der farbigen Modification des Triphenylchlormethans (S. 556) analoge chinoïde Constitution zuschreiben (A. **370**, 142; **376**, 183; C. 1911 II, 1149; über eine andere Auffassung dieser Verbindungen als Oxoniumsalze s. A. **364**, 1).

Verwandt mit den Xanthydrolen sind die **Fluorane**, **Fluorone** und **Fluorime** (B. **27**, 2887):

$$\begin{array}{c} C_6H_4{-}CO \\ \dot{C}{-\!\!-\!\!-}\dot{O} \\ C_6H_4{<}_O{>}C_6H_4 \end{array} \qquad O{:}C_6H_3{<}^{\dot{C}R}_{O}{>}C_6H_4 \qquad NH{:}C_6H_3{<}^{\dot{C}R}_{O}{>}C_6H_4$$

Fluoran, Fluorone, Fluorime,

welche die Stammsubstanzen der Fluorescein-, Rosamin- und Rhodaminfarbstoffe sind und z. T. bereits im Zusammenhange mit diesen besprochen wurden (S. 567, 573—576). Zu den Fluorimen gehört auch das **Pyronin** $(CH_3)_2N.C_6H_3{<}^{CH}_{O}{>}C_6H_3{:}N(CH_3)_2Cl$, ein Farbstoff, der aus Dioxy-tetramethyldiamidodiphenylmethan durch Wasserabspaltung und Oxydation gewonnen wird; die Leukoverbindung des Pyronins ist das Tetramethyldiamidoxanthen (S. 840); durch Oxydation in alkalischer Lösung wird das Pyronin in **Tetramethyldiamidoxanthon**, F. 241°, übergeführt. Pyronin färbt Seide und tannirte Baumwolle schön rosa (B. **27**, 2896, 3304; **29**, R. 1129).

Weitere Fluoron- und Fluorimderivate s. A. **299**, 358; **372**, 350; B. **31**, 143, 266; C. 1904 II, 1143.

Xanthon, *Diphenylenketonoxyd* $C_{13}H_8O_2$, F. 174°, Kp. 250°, entsteht aus Salicylsäurephenylester oder aus Phenylsalicylsäure (S. 321) durch conc. SO_4H_2, aus Phenylphosphat und CO_3K_2 durch Destillation, aus o_2-Diamidobenzophenon mit salpetriger Säure (B. **27**, 3363); ferner aus Fluoran und Hydrofluoransäure (S. 573) durch Destillation mit Kalk (B. **25**, 2119). Durch vorsichtiges Schmelzen mit Kali wird es zu Dioxybenzophenon (S. 549) gespalten. Aehnlich wie das Benzophenon in Tetraphenylaethylen (S. 597) wird das Xanthon durch Behandlung mit Zinkstaub, Salzsäure und Eisessig in Tetraphenylenaethylendioxyd $O[C_6H_4]_2C{:}C[C_6H_4]_2O$, F. 315°, übergeführt (B. **28**, 2311). Aehnlich den Flavonen (S. 838 u. B. **33**, 1483) reagiren die Xanthone nicht direct mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin, dagegen erhält man aus o_2-Dioxybenzophenon mit Anilin **Xanthonanil** $O(C_6H_4)_2C{:}NC_6H_5$, F. 134°, welches durch H_2S in **Xanthion** $O(C_6H_4)_2CS$, F. 156°, übergeht; letzteres liefert mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin: **Xanthoxim** $O(C_6H_4)_2C{:}NOH$, F. 161°, und das **Xanthonphenylhydrazon**, F. 152° (B. **32**, 1688).

Oxyxanthone $C_{13}H_7(OH)O_2$; alle 4 möglichen Isomeren sind dargestellt durch Condensation von Salicylsäure mit Resorcin, Hydrochinon und Brenzcatechin (B. **25**, 1652; **26**, 71).

Euxanthon, 2,3'-**Dioxyxanthon** $HOC_6H_3{<}^{CO}_{O}{>}C_6H_3OH$, gelbe Nadeln, F. 237° (sublimirend), findet sich frei und in Verbindung mit Glucuronsäure als Euxanthinsäure (C. 1905 I, 1086), im *Indischgelb* (Indian yellow) und wird synthetisch durch Condensation von 2 Mol. β-Resorcylsäure und Hydrochinoncarbonsäure mit $(CH_3CO)_2O$ gewonnen (B. **24**, 3982; **27**, 1989; **33**, 3360; A. **254**, 265; **350**, 108). 4,4'-**Dioxyxanthon**, aus o_2,p_2-Tetraoxybenzophenon (einem Spaltungsproduct des Fluoresceïnchlorids bei der Kalischmelze), durch Erhitzen gewonnen, bildet farblose Nadeln und stark violettblau fluorescirende alkalische Lösungen (B. **30**, 969). 2,2'-**Dioxyxanthon** s. A. **372**, 131; 3,3'-**Dioxyxanthon** (A. **372**, 139). 2,4,3'-**Trioxyxanthon, Gentisein** $C_{13}H_7(OH)_3O_2(+2H_2O)$, F. 315°, synthetisch aus Hydrochinoncarbonsäure mit Phloroglucin gewonnen, färbt gebeizte Baumwolle hellgelb; sein Monomethylaether ist das in der Enzianwurzel, *Gentiana lutea*, vorkommende **Gentisin** (B. **27**, 190; **29**, R. 221). **Dinaphtoxanthone, Phenonaphtoxanthone** vgl. B. **43**, 2825 u. a. O.

Substanzen mit combinirtem Anthracen- und Xanthenring, die als Coeroxene bezeichnet werden, sind entweder entsprechend der Anthrachinon-

synthese (S. 670) durch Behandeln von Fluoranen mit rauchender Schwefelsäure, oder aus α-Phenoxyanthrachinonen mittelst conc. SO_4H_2 gewonnen worden (A. **348**, 210; **356**, 317):

$$\begin{array}{ccccc} C_6H_4-C——C_6H_4 & & C_6H_4-C(OH)-C_6H_4 & & C_6H_4-CO\quad C_6H_5 \\ \dot{C}O.O/\dot{C}_6H_4.\dot{O} & \longrightarrow & \dot{C}O—\dot{C}_6H_3—\dot{O} & \longleftarrow & \dot{C}O—\dot{C}_6H_3-\dot{O} \\ \text{Fluoran} & & \text{Coeroxonol} & & \alpha\text{-Phenoxyanthrachinon.} \end{array}$$

Ein wichtiges Derivat des Coeroxonols ist das **Coeruleïn** $\begin{array}{l} C_6H_4.C{=\!=\!=}C_6H_2(:O)(OH) \\ \dot{C}O—\dot{C}_6H(OH)_2.\dot{O} \end{array}$, ein lichtechter, olivgrüner Baumwollfarbstoff, der durch Behandeln von Galleïn (S. 576) mit conc. SO_4H_2 erhalten wird.

2. Sechsgliedrige Ringe mit einem S-Glied.

Sechsgliedrige Ringe, welche Schwefel als Heteroatom enthalten, liegen in den Derivaten des hypothetischen **Penthiophens** $CH_2\langle\begin{array}{l}CH{=}CH\\CH{=}CH\end{array}\rangle S$, eines Ringhomologen des Thiophens (S. 717), vor, die bisher nur in geringer Zahl bekannt geworden sind.

β-Methylpenthiophen $C_5H_5(CH_3)S$, Oel, Kp. 134°, D_{19} 0,994, entsteht aus α-Methylglutarsäure mit P_2S_3 in ähnlicher Weise wie Thiophen aus Bernsteinsäure (S. 717) (B. **19**, 3266):

$$\begin{array}{c}\alpha\text{-Methyl-}\\\text{glutarsäure}\end{array} CH_2\langle\begin{array}{l}CH(CH_3)CO_2H\\CH_2——CO_2H\end{array} \xrightarrow{P_2S_3} CH_2\langle\begin{array}{l}C(CH_3){=}CH\\CH{=\!=}CH\end{array}\rangle S \begin{array}{c}\text{Methyl-}\\\text{penthiophen.}\end{array}$$

Es färbt sich mit Isatin oder Phenanthrenchinon und Schwefelsäure wie die Thiophene. Im übrigen ist es unbeständiger als die Thiophene und wird schon durch ganz verdünnte Chamäleonlösung verbrannt. Mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ giebt es: **Acetylmethylpenthiophen** $C_5H_4(COCH_3)(CH_3)S$, Kp. 235°.

Als Abkömmlinge des γ-Thiopyrons (γ-Ketopenthiophens) sind wahrscheinlich die Einwirkungsproducte von Schwefelkohlenstoff und Aetzkali auf Ketone vom Typus RCH_2COCH_2R zu betrachten (B. **38**, 2888; **43**, 1259).

Dibenzoderivate des Penthiophens sind die den Xanthenen und Xanthonen (S. 840) entsprechenden schwefelhaltigen Verbindungen: die **Thioxanthene** und **Thioxanthone**.

Man erhält die Thioxanthone nach folgenden Methoden:

1. Aus Phenylthiosalicylsäuren (S. 324) mit conc. SO_4H_2 oder Essigsäureanhydrid.

2. Durch Condensation von Thiosalicylsäure (S. 323) oder Dithiosalicylsäure mit Benzolkohlenwasserstoffen, Halogenbenzolen und Phenolen mittelst conc. SO_4H_2 (C. 1910 II, 1227; 1911 II, 1036):

$$C_6H_4\langle\begin{array}{l}COOH\\SH\end{array} + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_4\langle\begin{array}{c}CO\\S\end{array}\rangle C_6H_4.$$

3. Gallussäure vereinigt sich mit Thiophenolen unter Einwirkung von conc. SO_4H_2 zu Trioxythioxanthonen (B. **44**, 2146).

Thioxanthen oder *Methylendiphenylensulfid* $C_6H_4\langle\begin{array}{c}CH_2\\S\end{array}\rangle C_6H_4$, F. 128°, Kp. 340°, bildet sich pyrogen aus Phenyl-tolylsulfid sowie durch Reduction von Thioxanthon mit HJ-Säure und Phosphor.

Thioxanthydrol $C_6H_4\langle\begin{array}{c}CH(OH)\\S\end{array}\rangle C_6H_4$, F. 97°, durch Reduction von Thioxanthon mit Zinkstaub und Alkali (B. **42**, 1135). **Phenylthioxanthenol**

$C_6H_4\langle\frac{COH(C_6H_5)}{S}\rangle C_6H_4$, F. 106°, aus Thioxanthon und C_6H_5MgBr (A. **376**, 201).

Thioxanthon, *Benzophenonsulfid* $C_6H_4\langle\frac{CO}{S}\rangle C_6H_4$, F. 207°, Kp. 273°, ist isomer mit Xanthion (S. 841); es entsteht aus Phenylthiosalicylsäure (A. **263**, 1), sowie durch Condensation von Thiosalicylsäure und Benzol mittelst conc. SO_4H_2; durch Oxydation giebt es **Benzophenonsulfon** $C_6H_4\langle\frac{CO}{SO_2}\rangle C_6H_4$, F. 187°, das auch aus Diphenylsulfon-o-carbonsäure mit conc. SO_4H_2 (B. **38**, 735; C. 1905 I, 1395), sowie durch Oxydation des aus Diphenylmethan mit Chlorsulfonsäure erhältlichen **Diphenylmethansulfon** $CH_2(C_6H_4)_2SO_2$, F. 170°, entsteht (C. 1898 II, 347). Ueber Tetramethyldiamidodiphenylmethansulfon und Tetramethyldiamidobenzophenonsulfon s. B. **33**, 965. Weitere Derivate des Thioxanthons s. B. **42**, 3046; **43**, 584; C. 1910 II, 1227; 1911 II, 1036. Der dem Pyronin entsprechende Farbstoff **Thiopyronin** $(CH_3)_2NC_6H_3\langle\frac{CH}{S}\rangle C_6H_3{:}N(CH_3)_2Ac$, entsteht aus Tetramethyldiamidodiphenylmethan durch Behandlung mit einer Lösung von Schwefel in rauch. Schwefelsäure, und liefert bei der Oxydation **Tetramethyldiamidothioxanthon** $CO[C_6H_3N(CH_3)_2]_2S$, F. 288° (J. pr. Ch. [2] **65**, 499).

3. Sechsgliedrige Ringe mit einem N-Glied.

I. Pyridingruppe.

Das Pyridin C_5H_5N ist die Stammsubstanz vieler Pflanzenalkaloïde. Die Pyridinverbindungen zeigen ähnlich den Benzolverbindungen eine sehr grosse Beständigkeit gegen Oxydationsmittel, insofern die Pyridinabkömmlinge mit Seitenketten, z. B. die Alkylpyridine $C_5H_4(CH_3)N$, $C_5H_3(CH_3)_2N$ u. s. w., wie die Alkylbenzole durch Oxydation in Carbonsäuren übergehen, ohne dass der Pyridinkern angegriffen wird. Wie bei den aromatischen Verbindungen, nimmt man zur Erklärung dieses Verhaltens in den Pyridinverbindungen einen dem sechsgliedrigen Benzolring ähnlichen aus fünf Kohlenstoffatomen und einem N-Atom bestehenden sechsgliedrigen Ring an, dessen Wasserstoffverbindung das Pyridin ist: Benzol, in dem eine CH- oder Methin-Gruppe durch ein N-Atom ersetzt ist.

Für das Pyridin kommen folgende Structurformeln in Betracht: 1. die Formel von Körner und Dewar und 2. die Formel von Riedel, die sich dadurch von einander unterscheiden, dass in der Formel von Körner das N-Atom an zwei Kohlenstoffatome, in der Formel von Riedel an drei Kohlenstoffatome gebunden ist. Zu dieser Formel gesellt sich 3. die von Bamberger und v. Pechmann befürwortete centrische Formel des Pyridins (B. **24**, 3151), die sich einer experimentellen Begründung entzieht (vgl. auch S. 41):

```
I     γ              II    γ              III
      CH                   CH                   CH
    //  \                 / | \                / | \
β HC     CH β¹      β HC  |  CH β¹         HC  |  CH
   |     ||            ||  |  ||              |  |  |
α HC     CH α¹      α HC  |  CH α¹         HC  |  CH
     \\  /                 \ | /               \ | /
       N                     N                   N
```

Um die Frage experimentell zu entscheiden, ob in dem Pyridin das N-Atom an zwei oder an drei Kohlenstoffatome gebunden ist, stellte

Kekulé[1]) eine Reihe von Versuchen an, ausgehend von folgender Ueberlegung. Denkt man sich in den beiden Pyridinformeln I und II die α-Wasserstoffatome durch zwei OH-Gruppen ersetzt, so wird dadurch der Zusammenhang zwischen N und den nunmehr mit Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffatomen gelockert. Dies wird sofort einleuchtend, wenn man sich die C(OH)-Gruppen in die Ketoform umgelagert denkt:

```
I1           I2           II1          II2
   CH           CH           CH           CH
 HC  CH       HC  CH2      HC | CH     H2C | CH2
HOC  COH      OC  CO      HOC | COH     OC | CO
   N            NH            N            N
```

Die gewöhnliche Schreibweise des Pyridins verschleiert den Zusammenhang dieser Pyridinderivate mit den aliphatischen Verbindungen, als deren Abkömmlinge sie betrachtet werden können. Klarer lässt die folgende Schreibweise diesen Zusammenhang hervortreten:

```
I2   OC             II2   OC
     HC                  H2C
     HC   NH              HC—N
    H2C                  H2C
     OC                   OC
```

Man sieht dann leicht, dass durch die Formel I_2 ein Glutaconsäureabkömmling: das Glutaconsäureimid und durch die Formel II_2 ein β-Amidoglutarsäureabkömmling, ein inneres Imid der β-Amidoglutarsäure dargestellt wird. Nach der Formel II_2 würde dem inneren β-Amidoglutarsäureimid eine ähnliche Constitution zukommen, wie sie von Kekulé für das Fumarimid vermutet wurde, und da letzteres aus äpfelsaurem Ammonium entstehen soll, so ging Kekulé von der *β-Oxyglutarsäure* aus und versuchte aus ihrem Ammoniumsalz durch Erhitzen das Homofumarimid zu gewinnen, allein ohne Erfolg. Nunmehr versuchte Kekulé von dem *β-Oxyglutarsäurediamid* ($+2H_2O$), von der *Glutaconaminsäure* und dem *Glutacondiamid* aus zum Pyridin zu gelangen. In der Tat liefern die genannten drei Substanzen mit concentrirter Schwefelsäure das *Glutaconimid* oder *Dioxypyridin* der Formel I_2. Das Vorhandensein der Imidogruppe wurde festgestellt durch Umwandlung der Natriumverbindung des Glutaconimids in *Methylglutaconimid*, aus dem HJ-Säure Methylamin abspaltete, und durch Darstellung des *Nitrosoglutaconimides*. Durch Aufspaltung des Glutaconimides entstand Glutaconsäure. Den Einwand, dass hierbei zunächst β-Amidoglutarsäure gemäss Formel II_2 entstehe und aus dieser durch Abspaltung von NH_3 Glutaconsäure, widerlegt auch das Verhalten der β-Amidoglutarsäure, die unter denselben Bedingungen keine Glutaconsäure ergiebt. Ebensowenig liefert die β-Amidoglutarsäure: Glutaconimid oder einen isomeren Körper; der Ringschluss misslang.

Den Zusammenhang des Glutaconimids mit Pyridin, das bei der Destillation des Glutaconimids mit Zinkstaub entsteht, wies Kekulé durch Umwandlung des Glutaconimids mittelst PCl_5 in *Pentachlorpyridin* nach, identisch mit dem Pentachlorpyridin aus Pyridin.

Auf Grund dieser Tatsachen hält es Kekulé für sehr wenig wahrscheinlich, dass in dem Pyridin der Stickstoff an die drei Kohlenstoffatome α, α_1, γ gebunden ist, wie es Riedel's Formel verlangt, während die Körner-

[1]) B. 23, 1265 und nach unveröffentlichten Privatmitteilungen.

sche Formel mit den Versuchsergebnissen ganz im Einklang steht, also durch sie gestützt wird.

Die centrische Formel des Pyridins, bei der sich die *„centrischen Bindungen"* in labilem Gleichgewicht befinden, erlaubt es, manche Uebergänge ohne Verschiebung der doppelten Bindung zu erklären, trennt dafür das Pyridin von Verbindungen, die, wie z. B. die Glutaconsäure und das Glutaconimid in nahen genetischen Beziehungen zum Pyridin stehen.

Wichtig für die Erkenntnis der Constitution des Pyridins ist ferner seine Bildung aus Piperidin (Hexahydropyridin oder Pentamethylenimin, S. 864), welches durch Erhitzen von HCl-Pentamethylendiamin oder δ-Chloramylamin entsteht:

$$CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2{-}CH_2\\CH_2{-}CH_2\end{matrix}\right\rangle NH \longrightarrow CH\left\langle\begin{matrix}CH{-}CH\\CH{=}CH\end{matrix}\right\rangle N,$$

sowie die Bildung aus den ebenfalls synthetisch gewonnenen Benzopyridinen, Chinolin und Isochinolin (S. 873 u. 888):

$$\underset{\text{Chinolin}}{\begin{matrix}CH{=}CH{-}C{-}CH{=}CH\\ | \quad\quad \| \quad\quad |\\ CH{=}CH{-}C{-}N{=}CH\end{matrix}} \longrightarrow \underset{\text{Pyridindicarbonsäure}}{\begin{matrix}COOH.C{-}CH{=}CH\\ \| \quad\quad |\\ COOH.C{-}N{=}CH\end{matrix}} \longrightarrow \underset{\text{Pyridin.}}{\begin{matrix}CH{-}CH{=}CH\\ \| \quad\quad |\\ CH{-}N{=}CH\end{matrix}}$$

Das Pyridin und eine Reihe seiner Homologen entstehen bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger Kohlenstoffverbindungen und finden sich daher im Steinkohlenteer (S. 51), Schieferteer, Holzteer, Braunkohlenteer (wenig) und im Knochenöl (vgl. S. 722); über das Vorkommen von Pyridin im Fuselöl vgl. B. **30**, 224.

Aus dem Knochenöl wurden die ersten Pyridinbasen von Anderson 1846 isolirt. Eingehender wurden dieselben 1879 und in den folgenden Jahren von Weidel und Schülern, sowie von Ladenburg u. a. untersucht.

Ihre Entstehung verdanken die Pyridinbasen im Knochenöl der Wechselwirkung von Fetten (Glycerinestern) mit ammoniakhaltigen Substanzen (wie Eiweiss u. dergl.), indem wahrscheinlich das aus den ersteren entstehende Acroleïn mit dem Ammoniak sich zu Pyridinbasen condensirt (vgl. synthetische Bildungsweise 1). Fettfreier Knochenleim liefert nämlich keine Pyridinbasen, sondern hauptsächlich Pyrrole (S. 722) (B. **13**, 83). Gegenwärtig gewinnt man die Pyridinbasen meist aus dem Steinkohlenteer (A. **247**, 1). Sie finden sich in der *Reinigungssäure*, aus der sie leicht gewonnen werden, zunächst als sog. Pyridinbasengemenge, das zur Zeit in Deutschland auch zur Denaturirung des Spiritus verwendet wird.

Synthetische Bildungsweisen von Pyridinderivaten: 1. Beim Erhitzen von *Aldehydammoniaken* für sich oder mit Aldehyden und Ketonen entstehen Alkylpyridine (A. **59**, 298; **155**, 310; B. **23**, 685; C. 1906 I, 1438 u. a.), z. B.:

$$CH_3CHOH(NH_2) + 3CH_3CHO = C_5H_3(CH_3)(C_2H_5)N + 4H_2O$$

α-Methyl-β-aethylpyridin (Aldehydcollidin).

Bei dieser Reaction bilden sich offenbar durch Condensation mehrerer Aldehydmolecüle zunächst ungesättigte Aldehyde mit längerer Kohlenstoffkette, die sich dann mit dem Ammoniak unter Ringschluss condensiren. β-*Picolin* (S. 851) kann auch dargestellt werden durch Erhitzen von Glycerin mit P_2O_5 und ammoniakhaltigen Substanzen wie Acetamid oder besser Ammoniumphosphat (B. **24**, 1676), wobei als Nebenproducte homologe Pyridine und Pyrazine entstehen (s. d.).

2. Eine sehr allgemeine Methode der Synthese von Pyridinderivaten besteht in der Condensation von β-*Ketoncarbonsäureestern* und β-*Diketoverbindungen* mit *Aldehyden* und *Ammoniak* (Pyridinsynthesen von Hantzsch):

Beispiel a): Aus Acetessigester (2 Mol.), Acetaldehyd und NH_3 (oder Aldehydammoniak) entsteht *Dihydrocollidindicarbonsäureester* oder 1,3,5-Trimethyldihydropyridindicarbonsäureester, der sich leicht durch Entziehung zweier H-Atome in das betr. Pyridinderivat überführen lässt (A. **215**, 1; B. **18**, 2579):

$$\begin{array}{ccc} & CH_3 & \\ CO_2R.CH_2 & O\dot{C}H & CH_2.CO_2R \\ CH_3.\overset{|}{C}O & NH_3 & \overset{|}{C}O.CH_3 \end{array} \xrightarrow{-3H_2O} \begin{array}{c} CH_3 \\ CO_2R.C\text{—}\dot{C}H\text{—}C.CO_2R \\ CH_3\overset{\|}{C}\text{—}NH\text{—}\overset{\|}{C}.CH_3 \end{array}$$

Dihydrocollidindicarbonsäureester.

Der Acetaldehyd kann durch seine Homologen, durch Formaldehyd oder Benzaldehyd (B. **29**, R. 842), das zweite Mol. Acetessigester durch 1,3-Diketone wie Acetylaceton, Benzoylaceton ersetzt werden (B. **24**, 1669).

Man kann annehmen, dass bei obiger Reaction der Aldehyd mit dem Acetessigester zunächst Aethylidendiacetessigester $CH_3CH[CH(CO_2R).COCH_3]_2$ bildet, ein 1,5-Diketonderivat, das sich mit Ammoniak in ähnlicher Weise zum Pyridinring schliesst, wie die 1,4-Diketone mit NH_3 Pyrrole bilden (S. 709). Bemerkenswert ist dabei, dass beim Ersatz des Ammoniaks durch primäre oder sekundäre Amine die Reaction bei der Bildung der Alkylidendiacetessigester stehen bleibt, welche auf diese Weise dargestellt werden (vgl. B. **31**, 738). Für die Aufklärung der Reaction ist ferner wichtig, dass sich der Dihydrocollidindicarbonsäureester und analoge Verbindungen auch in guter Ausbeute durch Condensation von Alkylidenacetessigester und β-Amidocrotonsäureester bilden, indem sich der letztere an die ungesättigte Bindung der ersteren addirt, worauf Ringschluss erfolgt (vgl. B. **24**, 1667; **31**, 761; **35**, 2172; **44**, 489). Ferner erhält man ganz glatt Pyridinderivate, wenn man Oxymethylenacetessigester mit β-Amidocrotonsäureester condensirt (B. **26**, 2734) oder ganz allgemein NH_3 einwirken lässt auf die 1,5-Diketone, die man durch Condensation des Aethoxymethylenacetessigesters und analog zusammengesetzter Verbindungen mit β-Ketonsäureestern oder 1,3-Diketonen erhält (B. **28**, R. 491; A. **297**, 12; B. **36**, 2180):

$$\begin{array}{l} \text{—CO—C——CO—} \\ \quad HC\!\lessdot \\ \text{—CO—CH—CO—} \end{array} + NH_3 \longrightarrow \begin{array}{l} \text{—CO—C—C—} \\ \quad HC\!\lessdot \quad \gtrdot\! N \\ \text{—CO—C=C—} \end{array}$$

Aus Malonester und β-Aminocrotonsäureester entsteht ähnlich α,γ-Dioxypicolinsäureester, aus Malonester und Acetylacetonimin Oxylutidincarbonsäureester (B. **35**, 2390):

$$\begin{array}{c} ROCO \\ ROCO\overset{|}{C}H_2 \end{array} + \begin{array}{c} H_2N.CCH_3 \\ (CH_3)CO\overset{\|}{C}H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} (HO)C{=}N\text{———}CCH_3 \\ ROCO\overset{|}{C}{=}C(CH_3)\text{—}\overset{\|}{C}H \end{array}.$$

Hierher gehört auch die Bildung von γ-Oxypyridinen durch Condensation von Dinitrilen (Bd. I) mit β-Ketonsäureestern mittelst gasförmiger HCl (J. pr. Ch. [2] **70**, 560):

$$\begin{array}{c} CH_3CO \\ \overset{|}{C}H_2\text{—}COOR \end{array} + \begin{array}{c} H_2N.C.CH_3 \\ \overset{\|}{C}H.CN \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3C{=}N\text{———}CCH_3 \\ \overset{|}{C}H{=}C(OH)\text{—}\overset{\|}{C}.CN \end{array}.$$

Beispiel b): Aus Acetessigester (1 Mol.) und Acetaldehyd (2 Mol.) mit NH_3 entsteht 1,3-Dimethylpyridin-2-carbonsäureester:

$$\begin{array}{llll} & CH_3 & & \\ CH_3 & OCH & CH_2.CO_2R & \\ HCO & NH_3 & CO.CH_3 & \end{array} \xrightarrow[-2H]{-3H_2O} \begin{array}{l} \quad CH_3 \\ CH{=}C{-}C.CO_2R \\ CH{=}N{-}C.CH_3 \end{array}$$

1,3-Dimethylpyridin-2-carbonsäureester.

Der Mechanismus der Reaction wird ein ähnlicher sein wie in Beispiel a; das primär gebildete Dihydroproduct wird jedoch vermutlich durch überschüssigen Aldehyd zum entsprechenden Pyridin oxydirt. Durch Anwendung verschiedener Aldehyde kann man auch diese Reaction variiren.

3. 1,5-Diketone, deren Ketogruppen an Phenylreste gebunden sind (1,3-Dibenzoylparaffine), geben auch durch Einwirkung von Hydroxylamin Pyridine (A. **281**, 36; vgl. **303**, 225).

$$C_6H_5CH\langle\begin{array}{l} CH(C_6H_5){-}CO.C_6H_5 \\ CH(C_6H_5){-}CO.C_6H_5 \end{array} + NH_2OH = C_6H_5C\langle\begin{array}{l} C(C_6H_5){=}C{-}C_6H_5 \\ C(C_6H_5){-}C{=}C_6H_5 \end{array}\rangle N + 3H_2O$$

Benzamaron — Pentaphenylpyridin.

Auch einige Oxime von Diolefinmonoketonen liefern bei der trockenen Destillation Pyridine (B. **28**, 1726; **29**, 613; **32**, 1935; **43**, 1861):

$$\begin{array}{l} CH{-\!\!-}CH{=}CH \\ C_6H_5CH \quad HON{=}C.CH_3 \end{array} \xrightarrow{-H_2O} \begin{array}{l} CH{-}CH{=}CH \\ C_6H_5C{-\!\!-}N{=}CCH_3 \end{array}$$

Cinnamenylidenacetoxim — α,α_1-Phenylmethylpyridin;

aus $C_6H_5CH{:}CH.CH{:}CH.C(NOH)C_6H_4CH_3$ und $CH_3C_6H_4CH{:}CH.CH{:}CH.C(NOH)C_6H_5$ erhält man dasselbe α-Phenyl-α_1-tolylpyridin, ein Beweis für die Identität der α- und α_1-Stellung bez. für die symmetrische Structur des Pyridins (B. **36**, 845).

4. Die Arylaminderivate des Glutaconaldehyds und seiner Abkömmlinge liefern beim Erhitzen ihrer Chlorhydrate oder beim Kochen mit Salzsäure unter Abspaltung von 1 Mol. Arylamin n-Arylpyridiniumchloride (S. 713 und A. **333**, 328; B. **38**, 1650, 4122):

$$\begin{array}{l} CH{=}CH{-}CH{=}NC_6H_5,HCl \\ CH{=}CH.NHC_6H_5 \end{array} \xrightarrow{-C_6H_5NH_2} \begin{array}{l} CH{=}CH{-}CH \\ CH{=}CH{-}N(C_6H_5)Cl. \end{array}$$

Vgl. auch die Bildung von β-Chlorpyridin aus α-Chlorglutaconaldehyd und NH_3 (B. **38**, 1651).

5. Pyridine entstehen durch Oxydation der synthetischen Hexahydropyridine, Piperidine oder Pentamethylenimide (S. 864) mit SO_4H_2 oder Silberacetat (B. **25**, 1621):

$$\begin{array}{l} CH_2{-}CH_2{-}CH_2Br \\ CH_2{-}CH_2{-}NH_2 \end{array} \xrightarrow{-HBr} \begin{array}{l} CH_2{-}CH_2{-}CH_2 \\ CH_2{-}CH_2{-}NH \end{array} \xrightarrow{-6H} \begin{array}{l} CH{=}CH{-}CH \\ CH{=}CH{-}N \end{array}$$

δ-Bromamylamin — Piperidin — Pyridin.

6. Oxypyridinderivate (Pyridone) entstehen aus den Pyronderivaten (S. 834) mit Ammoniak, indem das Brückensauerstoffatom der Pyrone durch die NH-Gruppe ersetzt wird.

7. α,α_1-Dioxypyridine, welche man auch als Imide der Glutaconsäure und ihrer Homologen auffassen kann, entstehen aus Glutaconaminsäure und dergl. durch Ringschluss (vgl. S. 844); ähnlich entsteht

aus Aconitsäureester mit NH_3, sowie aus Citramid: Dioxypyridincarbonsäure, *Citrazinsäure*.

8. Derivate des Glutaconimids entstehen ferner synthetisch durch Condensation von Acetessigestern und Cyanessigester mit Ammoniak oder primären Aminen oder durch Condensation von Benzaldehyd (1 Mol.), NH_3 und Cyanessigester (2 Mol.) (B. **29**, R. 654; C. 1897 I, 927; 1899 II, 118; 1905 II, 681):

$$\begin{array}{lll} \quad CH_3 & & \quad CH_3 \\ RCH\text{—}\dot{C}O & H_2C.CN & RCH\text{—}\dot{C}\text{=}CCN. \\ O\dot{C}OC_2H_5 \;\; NH_3 & C_2H_5O\dot{C}O \;\longrightarrow & O\dot{C}\text{—}NH\text{—}\dot{C}O \end{array}$$

Aehnlich werden α-Pyridone gewonnen durch Condensation von β-Diketonen und Ammoniak bez. von β-Amidoketonen wie Diacetonamin $CH_3COCH_2C(CH_3)_2NH_2$ oder Acetylacetonamin $CH_3CO.CH:C(CH_3)NH_2$, mit Cyanessigester (B. **26**, R. 943; C. 1905 II, 336), sowie von β-Amidocrotonsäureester mit Alkylidenmalonsäureestern (vgl. S. 864 u. B. **31**, 761).

9. Zur Synthese von α,γ-Dioxypyridinen gelangt man durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf β-Acetamidocarbonsäureester (C. 1899 II, 462):

$$\begin{array}{lcl} CH\text{—}COOR \;\; CH_3 & \longrightarrow & CH\text{—}C(OH)\text{=}CH \\ CH_3\ddot{C}\text{——}NH\text{——}\dot{C}O & & CH_3\ddot{C}\text{——}N\text{=}\dot{C}(OH) \\ \beta\text{-Acetamidocrotonsäureester} & & \alpha,\gamma\text{-Dioxypicolin.} \end{array}$$

10. Merkwürdig ist die Bildung von β-Chlor- oder β-Brompyridin aus Pyrrol beim Erhitzen mit CCl_3H oder CBr_3H und $NaOC_2H_5$ (S. 723). Mit CH_2J_2 entsteht Pyridin, mit $C_6H_5CHCl_2$ β-Phenylpyridin (B. **20**, 191).

11. Aus n- und α-Alkylpyrrolen entstehen beim Durchleiten ihrer Dämpfe durch schwach glühende Röhren, oder auch beim Erhitzen mit Salzsäure Pyridine; n- und α-Methylpyrrol liefert Pyridin, n-Benzylpyrrol, β-Phenylpyridin (S. 852 und B. **19**, 2196; **38**, 1946).

Verhalten: Die Pyridinbasen sind farblose Flüssigkeiten von eigentümlichem Geruch. Das Pyridin mischt sich mit Wasser, die Löslichkeit der höheren homologen Glieder nimmt rasch ab und ist in der Kälte häufig grösser als in der Wärme.

1. *Salze.* Die Platindoppelsalze der Formel $(C_5H_5N.HCl)_2PtCl_4$ verlieren bei längerem Kochen mit Salzsäure 2HCl unter Bildung von $(C_5H_5N)_2PtCl_4$ (vgl. Pyrazole S. 768). Mit vielen anorganischen Salzen geben die Pyridine additionelle Verbindungen, von denen diejenigen mit $CdCl_2$, $HgCl_2$ und $AuCl_3$ characteristisch und zur Trennung einzelner Basen voneinander geeignet sind (A. **247**, 1; vgl. C. 1897 II, 129, 311).

2. Mit Jodalkylen vereinigen sich die Pyridine in z. T. heftiger Reaction zu *Alkylpyridiniumjodiden*. Ebenso wie Jodalkyl addiren die Pyridine auch Chloressigsäure und deren Homologe unter Bildung von *Pyridinbetaïnen* (C. 1911 I, 494), ferner Säurechloride, Bromcyan, 2,4-Dinitrochlorbenzol u. a. m. Durch Substituenten in α,α_1-Stellung wird die Bildung von Pyridiniumsalzen teils erschwert, teils völlig verhindert (vgl. S. 89 und C. 1905 I, 381).

Wenn man die Alkylpyridiniumjodide mit Natronlauge behandelt, so lagern sich die zunächst entstehenden, starkbasischen Pyridiniumhydroxyde

in die meist ebenfalls leicht veränderlichen isomeren α-Oxydihydropyridine um, die durch Oxydation mit Ferricyankali in die n-Alkyl-α-pyridone übergehen (J. pr. Ch. [2] **84**, 219):

$$\begin{matrix} HC{=}CH{-}CH \\ H\dot{C}{=}CH{-}\dot{N}R(OH) \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} HC{=}CH{-}CH(OH) \\ H\dot{C}{=}CH{-}\dot{N}R \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} HC{=}CH{-}CO \\ H\dot{C}{=}CH{-}\dot{N}R \end{matrix}.$$

Das durch Vereinigung von Pyridin mit 2,4-Dinitrochlorbenzol entstehende Dinitrophenylpyridiniumchlorid wird durch Behandlung mit Alkali oder verschiedenen primären und secundären Aminen zu intensiv gefärbten Abkömmlingen des Glutaconaldehyds bez. dessen tautomerer Form aufgespalten (A. **330**, 361; **341**, 365; J. pr. Ch. [2] **82**, 1):

$$\begin{matrix} CH{:}CH.CH{:}NC_6H_5 \\ \dot{C}H{:}CH.NHC_6H_5,\ HCl \end{matrix} \xleftarrow{C_6H_5NH_2} \begin{matrix} CH{:}CH.CH \\ \dot{C}H{:}CH.\dot{N}\begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown C_6H_3(NO_2)_2 \end{matrix} \end{matrix} \xrightarrow{NaOH} \begin{matrix} CH{:}CH.CHO \\ \dot{C}H{:}CH.NHC_6H_3(NO_2)_2 \end{matrix}.$$

Aehnlich verhalten sich auch die Additionsproducte von Bromcyan, Diphenyloxalimidchlorid, PCl_5 u. a. m. an Pyridin (J. pr. Ch. [2] **69**, 105; **70**, 19; **83**, 97, 325). Vgl. die dieser Aufspaltung entgegengesetzte Synthese des Pyridins aus Derivaten des Glutaconaldehyds (S. 847).

3. Durch Erhitzen auf 300° bilden die Alkylpyridiniumjodide: Alkylpyridine unter *Wanderung* der *Alkylgruppe* an das α- oder γ-C-Atom (Ladenburg, B. **17**, 772), ähnlich wie n-Alkylaniline homologe Aniline liefern (S. 84).

4. Methylgruppen in α-Stellung und in geringerem Maasse auch solche in γ-Stellung vermögen sich im Gegensatze zu β-ständigen Alkylgruppen mit Aldehyden, wie Formaldehyd, Chloral, Benzaldehyd, aldolartig zu condensiren, die so entstehenden *Alkine* spalten z. T. leicht Wasser ab unter Bildung von Olefinpyridinen (*Stilbazolen*) (B. **34**, 2223); wie Aldehyd verhalten sich auch Phtalsäureanhydrid und -imid (B. **38**, 2806).

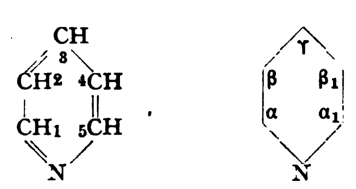
5. Durch Oxydationsmittel wie Salpetersäure, Chromsäure werden die Pyridine meist nicht angegriffen, dagegen werden durch Kaliumpermanganatlösung alle homologen Pyridine, auch die Phenylpyridine, zu *Pyridincarbonsäuren* (S. 858) oxydirt, welche bei der Destillation mit Kalk schliesslich Pyridin liefern.

Bemerkenswert ist hierzu, dass die Phenyl- und Benzylpyridine mit Permanganat in saurer Lösung zwar Pyridincarbonsäuren liefern, in alkalischer Lösung jedoch hauptsächlich zu Benzoësäure oxydirt werden (B. **37**, 1373).

6. Reductionsmittel, wie Natrium und Alkohole, führen die Pyridinbasen in *Hexahydropyridine* oder Piperidine über, welche durch verschiedene Methoden zu Fettkörpern aufgespalten werden können (vgl. Piperidin-Spaltungen S. 864). Durch Erhitzen mit HJ werden die Pyridine zu *Paraffinen* reducirt, so Pyridin zu Pentan.

7. *Halogen-*, *Nitro-*, *Sulfosäure*-derivate (S. 853) werden aus den Pyridinen weit schwieriger gewonnen als aus den Benzolen.

Isomerien. Die aus dem Pyridin durch Ersatz der Wasserstoffatome entstehenden Derivate können in ihren möglichen Isomerien aus den gegebenen Structurformeln leicht abgeleitet werden und sind den Isomerien der Benzolderivate ganz analog. Bezeichnet man die 5 Wasserstoffatome des Pyridinkerns mit Zahlen oder Buchstaben, entsprechend dem Schema



so sind die Stellungen 1 und 5, ferner 2 und 4 (ähnlich wie im Benzol) gleichwertig (vgl. S. 32 u. 847). Erstere kann man als Ortho-, letztere als Metastellungen bezeichnen, während der nur einmal vorhandene Ort 3 der Parastellung des Benzols entspricht. Es ergiebt sich hieraus, dass die Monoderivate des Pyridins $C_5H_4(X)N$ in je drei Isomeren existiren können, während von den Biderivaten $C_5H_3(X_2)N$ je 6 Isomere möglich sind. Es wird dies durch die Existenz von 3 Methyl-, Propyl- und Phenyl-pyridinen $C_5H_4(R)N$, von 3 Pyridinmonocarbonsäuren $C_5H_4(CO_2H)N$, von 6 Dicarbonsäuren u. s. w. bestätigt. Die Ortsbestimmung der Pyridinhomologen ergiebt sich häufig durch Ueberführung derselben in Carbonsäuren des Pyridins.

Die Constitution der Pyridinmonocarbonsäuren. Die Constitution der Pyridin-α-carbonsäure oder Picolinsäure und der Pyridin-β-carbonsäure oder Nicotinsäure folgt aus ihrer Entstehung bei der Oxydation von α- bez. β-Phenylpyridin. α- und β-Phenylpyridin sind aus α- und β-Naphtochinolin erhalten worden, durch deren Oxydation zunächst α- und β-Phenylpyridindicarbonsäuren entstehen, aus denen durch Abspaltung von $2CO_2$ die Phenylpyridine gebildet werden. Dieser Constitutionsbeweis setzt demnach die Constitution von α- und β-Naphtochinolin (S. 886) voraus: die Ableitung der Constitution der Picolinsäure veranschaulicht das nachfolgende Schema:

CH=CH ... N → CO_2H CO_2H ... N → N → CO_2H ... N

α-Naphtochinolin — α-Phenylpyridindicarbonsäure — α-Phenylpyridin — Pyridin-α-carbonsäure α-Picolinsäure.

Eine einfachere Methode der Ortsbestimmung ist aus dem Verhalten der Pyridindicarbonsäuren abgeleitet worden (Rec. trav. chim. **4**, 290; B. **19**, R. 27; vgl. a. B. **18**, 2967): Die durch Oxydation von Chinolin entstehende Chinolinsäure (Pyridindicarbonsäure) hat die Stellung (1, 2), die aus Isochinolin entstehende Cinchomeronsäure die Stellung (2, 3). Die Chinolinsäure liefert beim Erhitzen durch Abspaltung von $1CO_2$ Nicotinsäure, die Cinchomeronsäure aber Nicotinsäure und Isonicotinsäure; die Nicotinsäure ist daher β = 2-Pyridincarbonsäure, die Isonicotinsäure γ = 3-Pyridincarbonsäure.

Pyridin C_5H_5N, F. −42°, Kp. 115,1°, D_4^{25} 0,97794 (C. 1906 I, 1702), wird aus Knochenöl und Steinkohlenteer gewonnen und entsteht aus allen Pyridincarbonsäuren durch Destillation mit Kalk. Sein zerfliessliches Chlorhydrat $C_5H_5N.HCl$ giebt mit $PtCl_4$ ein schwer lösliches Platindoppelsalz $PtCl_4(C_5H_5N.HCl)_2$, F. 240°. Pyridinquecksilberverbindungen s. B. **29**, R. 295. Jodmethylat $C_5H_5N(CH_3)J$, F. 117° (B. **29**, R. 994).

Aehnlich vereinigt sich das Pyridin mit einer Reihe anderer Alkylhaloïde sowie mit Acetonylchlorid und Phenacylbromid zu den Verbin-

dungen $C_4H_5N(Cl)CH_2COCH_3$ und $C_4H_5.N(Br)CH_2COC_6H_5$ (C. 1899 I, 116; 1900 II, 581). Phosgen tritt mit 2 Mol. Pyridin zu Pyridincarbonylchlorid $[C_5H_5N(Cl)]_2CO$ zusammen (C. 1900 II, 460); über Addition von Pyridin mit Säurechloriden s. B. **26**, R. 54; Gaz. chim. ital. **39**, II, 445; vgl. a. S. 272 u. 374. Pyridinbetaïn $C_5H_5N\langle{}^{CH_2-CO}_{_____O}$, F. 150° u. Zers., entsteht aus Pyridin und Chloressigsäure (B. **23**, 2609). — Ueber die Additionsproducte von Dinitrochlorbenzol, Bromcyan etc. an Pyridin und deren Aufspaltung zu Derivaten des Glutaconaldehyds s. S. 849.

Mit Na und Alkohol reducirt giebt das Pyridin Piperidin, mit HJ erhitzt norm. Pentan.

Ueber das Anlagerungsproduct von Natriumbisulfit an Pyridin s. B. **41**, 1346; **44**, 2939.

1. Homologe Pyridine. Methylpyridine $C_5H_4(CH_3)N$, **Picoline** (von pix Teer, weil sie aus Knochenteer gewonnen wurden): α-Picolin, Kp. 130°, D_{15} 0,949, giebt durch Oxydation *Picolinsäure*, β-Picolin, Kp. 143°, D_{15} 0,961, entsteht durch Destillation von Strychnin (s. Alkaloïde) (B. **23**, 3555), ferner beim Erhitzen von Glycerin mit Ammoniumphosphat (S. 845), sowie auch durch Erhitzen von Trimethylendiaminchlorhydrat (B. **28**, 2730); giebt durch Oxydation *Nicotinsäure*. γ-Picolin, Kp. 144°, D_{15} 0,957 (B. **38**, 155), wird auch neben α-Methylpyridin in geringer Menge durch Erhitzen von Pyridinjodmethylat (S. 848) erhalten: giebt *Isonicotinsäure*.

Dimethylpyridine, Lutidine $C_5(CH_3)_2H_3N$: im Knochenöl sind hauptsächlich α,α₁-Lutidin, Kp. 142°, D. 0,942, α,γ-Lutidin, Kp. 157°, D. 0,949, und β,γ-Lutidin, Kp. 164°, enthalten (B. **21**, 1006; **29**, 2996); letzteres findet sich auch im schottischen Schieferöl (C. 1903 II, 205). β,β₁-Lutidin, Kp. 170°, wird aus seiner Carbonsäure (B. **23**, 1113) erhalten und findet sich im Steinkohlenteer neben α,β₁-Lutidin, Kp. 160° (B. **37**, 2062).

α-**Aethylpyridin** $C_5(C_2H_5)H_4N$, Kp. 148°, D. 0,949, und γ-**Aethylpyridin**, Kp. 165°, D. 0,952, werden durch Erhitzen von Pyridinjodaethylat, α-Aethylpyridin auch aus Methylol-α-picolin (S. 857) durch Reduction, β-**Aethylpyridin**, Kp. 166°, neben der γ-Verbindung durch Destillation von Cinchonin oder Brucin (s. Alkaloïde) mit Kali gewonnen.

1,3,5-**Trimethylpyridin, Collidin** $C_5(CH_3)_3H_2N$, Kp. 172°, wird aus dem synthetischen Dihydrocollidindicarbonsäureester (S. 846) durch Oxydation, Verseifung und CO_2-Abspaltung dargestellt, findet sich auch im schottischen Schieferöl (C. 1903 II, 205); 1,3,4-**Collidin**, Kp. 165—168°, im Steinkohlenteer (B. **29**, 2998). 1,2,3-**Trimethylpyridin**, Kp. 185—188° (C. 1900 I, 1161), giebt durch Oxydation Carbocinchomeronsäure. 1,4-**Methylaethylpyridin**, *Aldehydcollidin* $C_5(CH_3)(C_2H_5)H_3N$, Kp. 178°, ist aus verschiedenen Aldehydverbindungen erhalten worden (S. 845). 1,5-**Methylaethylpyridin**, Kp. 160°, aus Methylol-α,α₁-lutidin durch Reduction (B. **42**, 137). 2,3-**Methylaethylpyridin**, β-*Collidin*, Kp. 190—200°, neben β-Aethylpyridin aus Cinchonin durch Destillation mit Kali (B. **35**, 1351).

α-**Propylpyridin, Conyrin** $C_5(C_3H_7)H_4N$, Kp. 167°, wird aus Coniin (s. Alkaloïde) durch Destillation mit Zinkstaub gewonnen. α-**Isopropylpyridin**, Kp. 158°, entsteht neben der γ-Verbindung (Kp. 178°) durch Erhitzen von Pyridinjodpropylat oder -jodisopropylat, ferner aus Dimethylol-α-picolin (S. 857) durch Reduction; ähnlich wird γ-**Tertiärbutylpyridin** $C_5H_4N[\gamma]C(CH_3)_3$, Kp. 196—197°, aus Trimethylol-γ-picolin (S. 857) gewonnen.

Parvolin, v-**Tetramethylpyridin**, Kp. 227—230°, im Steinkohlenteer (B. **28**, 796).

α- und γ-**Benzylpyridin** $C_5H_4N(CH_2C_6H_5)$, Kp. 276° und 287°, aus Pyridinchlor- oder -jodbenzylat bei 270° neben einer geringen Menge β-**Benzylpyridin,** F. 34°, Kp. 287°, welches besser aus β-Benzoylpyridin (S. 857) durch Reduction mit HJ-Säure und Phosphor dargestellt wird (B. **36**, 2711). Die Jodmethylate des α- und γ-Benzylpyridins liefern mit Natronlauge an Stelle der Oxydihydropyridine (S. 849) unter Abspaltung von H_2O α- bez. γ-**Benzyliden-n-methyldihydropyridin** $(C_6H_5CH:)C_5H_4NCH_3$, aus denen mit Säuren die Pyridiniumsalze zurückgebildet werden (B. **38**, 2496).

β,β₁-**Dibenzylpyridin** $C_5H_3(C_7H_7)_2N$, F. 89°, erhält man durch Condensation von Benzaldehyd mit Benzoylpiperidin (S. 866) (A. **280**, 36).

α- und β-**Phenylpyridin** $C_5(C_6H_5)H_4N$, Kp. 269° und 270°, werden aus ihren Carbonsäuren, den Spaltungsproducten von α- und β-Naphtochinolin, durch CO_2-Abspaltung dargestellt (vgl. S. 850), das α-Phenylpyridin auch aus dem α-Phenyl-α_1-pyridon (S. 855) durch Zinkstaubdestillation (B. **29**, 1678). β-Phenylpyridin entsteht ferner durch Destillation von n-Benzylpyrrol durch schwach glühende Röhren, sowie durch Einwirkung von Benzalchlorid und Natriumaethylat auf Pyrrol (S. 723). p-**Nitrophenylpyridin,** F. 117°, aus Nitroisodiazobenzol und Pyridin (S. 132), giebt durch Reduction p-**Amidophenylpyridin,** F. 102°, welches durch Entamidiren α-Phenylpyridin liefert (B. **29**, 167). **Dinitrophenylpyridin,** F. 118° (B. **29**, 279). γ-**Phenylpyridin,** F. 77°, Kp. 274°, durch Umformung des Condensationsproductes von Acetessigester mit Benzaldehyd und NH_3 (vgl. S. 846); ein Gemisch von α- und γ-Phenylpyridin entsteht auch durch Einwirkung von Benzoldiazoniumsalzen auf Pyridin (vgl. B. **37**, 1370).

α,α_1-**Phenylmethylpyridin,** $C_5(C_6H_5)(CH_3)H_3N$, Kp. 281°, aus Cinnamylidenacetoxim (S. 847 u. B. **28**, 1727). α,α_1-**Diphenylpyridin,** F. 82°, wurde gewonnen 1. durch Destillation des Oxims von Cinnamylidenacetophenon (vgl. Bildungsweise 3 S. 847), 2. aus α,α_1-Diphenyl-γ-pyridincarbonsäure, die aus Diphenacylmalonsäure beim Erhitzen mit Ammoniak entsteht, und 3. durch Oxydation von α-Phenylnaphtocinchoninsäure (B. **29**, 798; **30**, 1499). 1,3,5-**Triphenylpyridin,** F. 137°, 1,2,4,5- und 1,2,3,5-**Tetraphenylpyridin,** F. 179° und 233°, und **Pentaphenylpyridin,** F. 179° und 240°; entstehen aus Benzaldiacetophenon, 1,3-Dibenzoyldiphenylpropan, Desoxybenzoïnbenzylidenacetophenon und Benzamaron mit Hydroxylamin (vgl. S. 847 Bildungsweise 3 u. A. **302**, 233, 240; **303**, 225).

γ,γ-**Dipyridyl** $(C_5H_4N)_2 + 2H_2O$, F. 73° (114°), Kp. 305°, bildet sich neben einem öligen polymeren Pyridin $(C_5H_5N)x$ aus Pyridin durch Einwirkung von Natrium (B. **24**, 1478). Aehnlich entsteht beim Erhitzen von α,α_1-Lutidin ein **Tetramethyldipyridyl** $[C_5H_2(CH_3)_2N]_2$, F. 149°; letzteres liefert bei der Oxydation eine Dipyridyltetracarbonsäure, die durch CO_2-Abspaltung in das γ,γ-Dipyridyl übergeht (B. **32**, 2209). β,β-**Dipyridyl,** F. 68°, Kp. 287°, aus seiner Dicarbonsäure, einem Oxydationsproduct des Phenanthrolins (S. 888). Ueber ein weiteres Dipyridyl vgl. B. **21**, 1077.

Vinylpyridin $C_5(C_2H_3)H_4N$, Kp. 160°, entsteht aus Picolylalkin (S. 857) durch H_2O-Abspaltung, aus Pyridyl-β-brompropionsäure (S. 862) durch CO_2- und HBr-Abspaltung, sowie beim Leiten von Aethylen mit Pyridindampf durch glühende Röhren (B. **20**, 1644; A. **265**, 229).

α-**Propenylpyridin** $(C_5H_4N)CH:CHCH_3$, Kp. 290°, gewöhnlich Allylpyridin genannt, entsteht aus α-Picolin und Paraldehyd beim Erhitzen auf 260° (A. **247**, 26); es giebt bei der Reduction mit Na und Alkohol: Propylpiperidin oder inactives *Coniin* (S. 902). γ-**Propenylpyridin,** Kp. 201°, aus γ-Picolin und Paraldehyd (B. **38**, 157). α-**Styrylpyridin,** *Stilbazol*, $C_5(CH:CHC_6H_5)H_4N$, F. 61°, Kp. 325°, durch Erhitzen von α-Picolin mit Benzaldehyd und $ZnCl_2$;

ähnlich reagirt der Benzaldehyd und seine Substitutionsproducte auch mit anderen α-methylirten Pyridinen, wie $\alpha\alpha_1$-Methylphenylpyridin, α,γ-Lutidin; $\alpha\alpha_1$-Lutidin giebt $\alpha\alpha_1$-Distyrylpyridine $ArCH{:}CH(C_5H_3N)CH{:}CHAr$ (B. **33**, 3494; **34**, 464, 1893; **35**, 2774, 2790; **36**, 118, 119, 1683). γ-**Styrylpyridin**, F. 217°, aus γ-Picolin (B. **38**, 2837).

2. Halogenpyridine: Am Kern halogensubstituirte Pyridine werden nur schwierig durch directe Einwirkung der Halogene auf Pyridine gewonnen: bei den homologen Pyridinen substituirt namentlich Brom zuweilen die Alkylgruppe (vgl. B. **25**, 2985; **28**, 1759). Leichter wird der Ersatz der Pyridinwasserstoffatome durch Erhitzen des Pyridins oder der Oxypyridine mit PCl_5 oder $SbCl_5$ erreicht.

Durch Erhitzen von Pyridin mit PCl_5 auf 210° bis 220° erhält man: α,α_1-**Dichlorpyridin**, F. 88°, das auch aus Dichlorisonicotinsäure $-CO_2$ entsteht, drei **Trichlorpyridine**, F. 50°, 68° und 72°, ferner 1,2,4,5-, 1,2,3,4- und 1,2,3,5-**Tetrachlorpyridin**, F. 91°, 22° und 75°, und als Hauptproduct **Pentachlorpyridin** C_5Cl_5N, F. 125°, das auch aus Dioxypyridin oder Glutaconimid mit PCl_5 (vgl. S. 844), sowie neben niedrigeren Chlorirungsproducten bei längerer Einwirkung von Chlor auf Pyridinchlorhydrat erhalten wird. Durch Erhitzen mit alkohol. NH_3 sind aus den höher chlorirten Pyridinen verschiedene Amidochlorpyridine gewonnen worden (C. 1898 II, 349; 1899 II, 1055; 1900 I, 135, 350, 552, 818; II, 110, 482; J. pr. Ch. [2] **83**, 106. Ueber die Chlorirung von α-Picolin s. C. 1909 I, 382.

α-**Chlorpyridin**, Kp. 166°, wird aus α-Oxypyridin oder besser aus n-Alkylpyridonen (S. 855) mit PCl_5 dargestellt; ähnlich liefern die n-Alkylpyridone mit $POBr_3 + PBr_5$: α-**Brompyridin**, Kp. 193°; behandelt man das Chlorpyridin mit Jodmethyl, so entsteht α-**Jodpyridinjodmethylat** $C_5H_4JN(CH_3)J$ (B. **32**, 1297). β-**Chlor-** und β-**Brompyridin**, Kp. 148° und 170°, erhält man aus Pyrrol-Kalium mit CCl_3H und CBr_3H (S. 848), β-Chlorpyridin auch aus α-Chlorglutaconaldehyd und NH_3 (B. **38**, 1651). Homologe β-Halogenpyridine s. C. 1900 I, 817. α-**Phenyl-α_1-chlorpyridin**, F. 34°, aus Phenylpyridin s. B. **29**, 1679. γ-**Chlorlutidin** $C_5(CH_3)_2H_2ClN$, Kp. 176—178°, aus Lutidon (A. **331**, 254).

3. Pyridinsulfosäuren: β-**Pyridinsulfosäure** $C_5H_4(SO_3H)N$, entsteht aus Pyridin mit rauchender Schwefelsäure. Ihr Natriumsalz giebt durch Destillation mit CNK β-Cyanpyridin, das Nitril der Nicotinsäure (S. 859), durch Schmelzen mit Kali β-Oxypyridin. α-**Pyridinsulfosäure**, F. 240°, und **Lutidin-γ-sulfosäure** werden durch Oxydation der entsprechenden Mercaptane (S. 856) erhalten (B. **33**, 1556). Durch Erhitzen von Piperidin mit SO_4H_2 werden neben dem Pyridin Pyridinsulfosäuren erhalten.

4. Nitropyridine: Der Nitrirung scheint der Pyridinkern nur zugänglich zu sein, wenn sich an demselben NH_2-, OH- oder dgl. Gruppen befinden, welche auch beim Benzol die Nitrirung erleichtern (vgl. S. 70).

Durch Nitriren des β-Oxypyridins (S. 855) entstehen zwei **Nitrooxypyridine**, F. 211° und 295—298° u. Zers., und **Dinitrooxypyridin**, F. 133° (B. **28**, R. 911). Ueber **Nitroamidonicotinsäuren** s. Nicotinsäure (S. 859).

5. Amino- und Hydrazinopyridine können aus α- und γ- (nicht aber β-) Halogenpyridinen durch Einwirkung von NH_3 erhalten werden. Aminopyridine wurden ferner aus den Pyridincarbonsäuren 1. durch Einwirkung von KOBr auf deren Amide (Hofmann'sche Reaction) (C. 1902 II, 647) oder 2. durch Ueberführung der Säureazide mit Alkohol in Pyridylurethane und Spaltung der letzteren (Curtius'sche Reaction) dargestellt. Den Anilinen kommen die in β-Stellung amidirten Pyridine in ihrem Verhalten am

nächsten, indem sie sich wie jene in Diazo- und Diazoamidoverbindungen, sowie in Azofarbstoffe überführen lassen.

α-Aminopyridin, F. 56°, Kp. 204°, aus α-Chlorpyridin mit Chlorzinkammoniak bei 220°, aus α- oder α_1-Aminonicotinsäure durch Abspaltung von CO_2, sowie aus α-Picolinsäureamid (B. **27**, 1317, R. 410; A. **288**, 253; B. **32**, 1301). **α-Anilinopyridin**, F. 108°, aus Chlorpyridin und Chlorzinkanilin (B. **35**, 3674). **β-Aminopyridin**, F. 64°, Kp. 251°, aus Nicotinsäureamid mit KOBr (B. **28**, R. 322), sowie durch Spaltung von β-Pyridylurethan $(C_5H_4N)NH CO_2C_2H_5$, F. 87°, oder Dipyridylharnstoff, welche man aus Nicotinsäureazid (S. 859) mit Alkohol oder Wasser erhält (B. **31**, 2493). Diazopyridinsalze, β-Diazoamidopyridin $(C_5H_4N)N{:}N.NH(C_5H_4N)$, Pyridinazoresorcin s. B. **31**, 2495. **β,β₁-Diamino-α,α₁-lutidin** $C_5(CH_3)_2(NH_2)_2HN$, F. 170°, aus Lutidindicarbonsäurediazid etc. (B. **33**, 1114).

γ-Aminopyridin, F. 155°, aus Isonicotinsäureamid (C. 1902 II, 648).

γ-Amino-α,α₁-lutidin, F. 186°, Kp. 246°, aus der Aminolutidindicarbonsäure.

γ-Lutidylhydrazin $C_5(CH_3)_2(NHNH_2)H_2N$, F. 116°, aus γ-Chlorlutidin mit Hydrazinhydrat bei 150°; mit Phenylhydrazin giebt Chlorlutidin **γ-Phenylhydrazinolutidin** $C_6H_5NHNH(C_7H_8N)$, welches durch Oxydation **Benzolazolutidin** $C_6H_5N{:}N(C_7H_8N)$, F. 63°, giebt (B. **36**, 1111). Gechlorte Amidopyridine s. S. 853.

6. Oxypyridine: Die Oxypyridine entsprechen den Amidophenolen, indem sie mit Basen und mit Säuren Salze bilden. Sie werden besonders leicht durch Abspaltung der Carboxyle aus den Oxypyridincarbonsäuren gewonnen, welche letzteren grossenteils aus den entsprechenden Pyronderivaten (S. 834) mit NH_3 erhalten wurden. Durch Eisenchlorid werden die Oxypyridine meist rot gefärbt. Mit Diazoniumsalzen geben die α- und β-Oxypyridine in alkalischer Lösung den Phenolen analog p-Oxyazofarbstoffe (C. 1908 II, 883).

Die α- und γ-Oxypyridine zeigen andrerseits das Verhalten von cyclischen Imiden oder Lactamen, wonach sie als *Keto*- oder *Oxo*derivate von Hydropyridinen: *Pyridone* aufzufassen sind. Für die α- und γ-Monoxypyridine kommen demnach folgende Formeln in Betracht.

$$\text{I. } CH\left\langle\begin{array}{l}CH{-}C(OH)\\CH{=}CH\end{array}\right\rangle N \qquad C(OH)\left\langle\begin{array}{l}CH{-}CH\\CH{=}CH\end{array}\right\rangle N$$

$$\text{II. } CH\left\langle\begin{array}{l}CH{-}CO\\CH{=}CH\end{array}\right\rangle NH \qquad CO\left\langle\begin{array}{l}CH{=}CH\\CH{=}CH\end{array}\right\rangle NH$$

α-Oxypyridin, α-Pyridon γ-Oxypyridin, γ-Pyridon.

Für die α,α₁-Dioxypyridine oder Glutaconimide sind die Formeln:

$$\text{I. } CH\left\langle\begin{array}{l}CH{-}C(OH)\\CH{=}C(OH)\end{array}\right\rangle N \quad \text{II. } CH\left\langle\begin{array}{l}CH{-}CO\\CH{=}C(OH)\end{array}\right\rangle NH \quad \text{III. } CH\left\langle\begin{array}{l}CH{-}CO\\CH_2{-}CO\end{array}\right\rangle NH$$

in Erwägung zu ziehen (vgl. Pyrazolone, Isoxazolone, Benzimidazolone, Indoxyl, Isatin u. a. m.).

Während es unentschieden bleibt, welche von den beiden möglichen Formulirungen den α- und γ-Oxypyridinen selber zukommt, leiten sich von beiden Formen Alkylderivate ab, in denen der Alkylrest den Imid- bez. Hydroxylwasserstoff ersetzt (B. **24**, 3144). Die Umsetzungen der n-Alkylpyridone ähneln denen der Antipyrine (S. 780), indem sie mit PCl_5 die Halogenalkylate der α- bez. γ-Chlorpyridine geben, welche mit Natronlauge die n-Alkylpyridone regeneriren, mit Kaliumsulfhydrat und Kaliumselenid n-Alkylthio- bez. -selenopyridone liefern etc. Man hat daher wie für die

Antipyrine, so auch für die n-Alkylpyridone die Annahme eines Brückensauerstoffs, d. h. der Gruppe RN—O—C, vorgeschlagen (vgl. A. **331**, 245; B. **36**, 1062).

1. Monoxypyridine: 1-**Oxypyridin**, α-**Pyridon** C_5H_5ON, F. 106°, Kp. 281°, entsteht aus seinen Carbonsäuren: Oxynicotin- und Oxychinolinsäure (S. 861), giebt mit Bromwasser Dibromoxypyridin $C_5H_3Br_2ON$, F. 206°, mit Jodaethyl: n-Aethyl-α-pyridon $CH\langle{}^{CH-CO}_{CH=CH}\rangle NC_2H_5$, Kp. 247°, während das Silbersalz des α-Oxypyridins mit Jodaethyl: α-Aethoxypyridin $CH\langle{}^{CH-C(OC_2H_5)}_{CH=CH}\rangle N$, Kp. 156°, liefert; α-Methoxypyridin erhält man auch aus α-Pyridon mit Diazomethan (S. 707 und B. **28**, 1625). n-Alkyl-α-pyridone bilden sich ferner allgemein aus den Halogenalkylaten der α-Chlorpyridine mit Natronlauge (s. oben), sowie aus Pyridinhalogenalkylaten durch Einwirkung von Natronlauge und Ferricyankali (S. 849 und J. pr. Ch. [2] **84**, 435); durch Erhitzen mit Phosphorhalogeniden werden die n-Alkylpyridone unter Abspaltung von Halogenalkyl in α-Halogenpyridine (S. 853) umgewandelt (B. **32**, 1297):

$$CH\langle{}^{CH-CH}_{CH=CH}\rangle N\langle{}^{CH_3}_{J} \longrightarrow CH\langle{}^{CH-CO}_{CH=CH}\rangle NCH_3 \longrightarrow CH\langle{}^{CH-CCl}_{CH=CH}\rangle N.$$

1,3-**Dimethyl-α-pyridon**, *Pseudolutidostyril*, *Mesitenlactam*, F. 180°, entsteht aus dem Dimethylcumalin oder Mesitenlacton (S. 834) mit NH_3, sowie aus seinen Carbonsäuren; es wird durch Nitriren in ein Nitropseudolutidostyril übergeführt, welches durch Reduction Amidopseudolutidostyril $C_5(CH_3)_2(OH)(NH_2)HN$, F. 205°, liefert (C. 1898 I, 848). α-**Phenyl-α₁-pyridon**, F. 197°, aus Phenylcumalin mit Ammoniumacetat; mit Anilin entsteht **α,n-Diphenyl-α₁-pyridon**, F. 145° (B. **29**, 1677).

2-**Oxypyridin** $C_5H_4(OH)N$, F. 124°, destillirt unzersetzt; es entsteht aus β-Pyridinsulfonsäure durch Schmelzen mit Kali (B. **28**, R. 911) oder aus β-Amidopyridin mit salpetriger Säure, sein Aethylaether $C_5H_4(OC_2H_5)N$ aus β-Brompyridin mit alkohol. Kali.

3-**Oxypyridin**, γ-**Pyridon** $C_5H_5ON(+H_2O)$, F. 148°, entsteht aus seinen Carbonsäuren: Oxypicolin- und Ammonchelidonsäure (S. 861), giebt mit Jodmethyl n-Methyl-γ-pyridon $OC\langle{}^{CH=CH}_{CH=CH}\rangle NCH_3$, F. 89°, mit Diazomethan dagegen ein Gemisch von n-Methyl-γ-pyridon und γ-Methoxypyridin $(CH_3O)C\langle{}^{CH\ CH}_{CH=CH}\rangle N$, Kp. 190° (C. 1906 I, 1439); letzteres entsteht auch aus γ-Chlorpyridin mit Natriummethylat und wird im Gegensatze zu seinem Isomeren mit HJ-Säure in Jodmethyl und γ-Pyridon zerlegt.

1,5-**Dimethyl-3-oxypyridin**, γ-**Lutidon** $C_5(CH_3)_2H_3ON(+1^1/_2H_2O)$, F. 225°, entsteht aus Lutidondicarbonsäure (S. 860), sowie aus Dehydracetsäure (S. 834) beim Erhitzen mit NH_3 (B. **28**, R. 644); mit Phenylhydrazin liefert das γ-Lutidon ein Phenylhydrazon $(C_7H_9N)NNHC_6H_5$, F. 125° (J. pr. Ch. [2] **64**, 496).

n-**Methyl-γ-lutidon** entsteht auch aus γ-Chlorlutidinjodmethylat mit verd. Natronlauge (A. **331**, 256); γ-**Aethoxylutidin**, Kp. 207°, aus γ-Amidolutidin (S. 854) beim Diazotiren in alkohol. Lösung (B. **27**, 1328). Nitro- und Amidolutidon s. C. 1898 I, 1124.

2. Dioxypyridine: 1,5-**Dioxypyridin**, *Glutaconimid* $C_5H_5O_2N$, F. 184° (193°?), entsteht aus Oxyglutarsäureimid, Glutaconaminsäure oder Glutacondiamid, sowie aus Dioxydinicotinsäure (S. 862) (C. 1898 I, 946). Seine Salze (Chlorid + H_2O, Sulfat + $2H_2O$) werden schon durch viel Wasser zersetzt.

Durch Zinkstaubdestillation giebt es: *Pyridin*, mit PCl_5: *Pentachlorpyridin* (vgl. S. 844).

1,4-**Dioxypyridin**, F. 248°, das durch seine Blaufärbung mit Eisenchlorid ausgezeichnet ist, wird aus β-Oxypyridin durch Natronschmelze (vgl. S. 861) erhalten; es bildet durch Oxydation mit MnO_2 und Schwefelsäure ein Pyridinchinon $C_5H_3O_2N$ (C. 1898 I, 250).

Verschiedene isomere Dioxypyridine sind ferner durch Schmelzen der Pyridindisulfosäuren mit Kali (B. **17**, 1832), aus Komenaminsäure oder Dioxypicolinsäure (S. 862) (B. **18**, R. 633) durch CO_2-Abspaltung u. a. m. gewonnen worden.

2-**Methyl**-1,5-**dioxypyridin** $C_5(CH_3)H_4O_2N$, F. 191°, 2-**Aethyl**-, 2-**Benzyldioxypyridin** u. s. w. werden aus Methyl-, Aethyl-, Benzylglutaconsäureester mit Ammoniak gewonnen (B. **26**, R. 318, 587), γ-**Phenyl**-1,5-**dioxypyridin**, F. 255° (C. 1899 I, 622). Diese Dioxypyridine entsprechen dem Resorcin in der Benzolreihe, geben daher gleich diesem mit Phtalsäureanhydrid: *Farbstoffe* (vgl. S. 574 und B. **26**, 1559).

1,3-**Dioxypicolin**, F. 331°, wird aus der synthetischen Dioxypicolincarbonsäure (S. 862) erhalten, liefert mit N_2O_3 ein Nitrosodioxypicolin, welches bei der Behandlung mit Zinnchlorür und Salzsäure ein **Trioxypicolin**, F. 264°, giebt (B. **32**, 1985, vgl. C. 1897 II, 490).

3. Trioxypyridine. 1,3,5-**Trioxypyridin**, *Triketopiperidin* $C_5H_5O_3N$, zersetzt sich bei 220—230°, entspricht dem Phloroglucin (S. 217); es entsteht aus Glutazin beim Kochen mit Salzsäure und geht beim Erhitzen mit NH_3 wieder in dieses über. **Glutazin**, β-*Imidoglutarimid* $NH{:}C\langle{}^{CH_2-CO}_{CH_2-CO}\rangle NH$(?), F. 300° u. Zers., wird aus Acetondicarbonsäure durch Erwärmen mit NH_3 gewonnen (B. **20**, 2655). Ein isomeres Trioxypyridin ist die **Pyromekazonsäure**, welche aus Pyromekonsäure (S. 885) mit NH_3 entsteht; sie giebt mit $FeCl_3$ eine indigoblaue Färbung (vgl. oben 1,4-Dioxypyridin).

7. Thiopyridine: Mercaptane der Pyridinreihe werden ähnlich den Aminen (S. 853) aus α- oder γ-Halogenpyridinen mit alkohol. KSH-Lösung gewonnen (B. **33**, 1556): α-**Pyridylmercaptan**, *Thiopyridon* C_5H_5SN, gelbe Prismen, F. 125°, aus α-Chlorpyridin, giebt mit Jod ein Disulfid $(C_5H_4N)_2S_2$, F. 58°, mit Salpetersäure: Pyridinsulfosäure (S. 853), mit Jodmethyl **Methyl-α-pyridylsulfid**, Kp. 197°; letzteres entsteht auch durch Destillation aus dem Jodmethylat des n-**Methylthiopyridons** $C_5H_4SN(CH_3)$, F. 90°; n-Methylthiopyridon wird aus n-Methyl-α-pyridon mit P_2S_5, sowie aus α-Jodpyridinjodmethylat mit KSH (s. oben) gewonnen, mit Selenkalium liefert das Jodpyridinjodmethylat: n-**Methyl-α-selenpyridon** $C_5H_4SeN(CH_3)$, F. 80°, dessen Jodmethylat durch Destillation **Methyl-α-pyridylselenid** $(C_5H_4N)SeCH_3$, Kp. 212°, liefert (A. **331**, 245).

$αα_1$-**Lutidyl-γ-mercaptan**, *Thiolutidon* $C_5(CH_3)_2H_3SN$, F. 224°, aus γ-Chlorlutidin; Lutidylsulfid $(C_7H_8N)_2S$, F. 83°, Disulfid, F. 57°; mit alkalischer H_2O_2-Lösung wird Lutidyl-γ-sulfosäure erhalten. n-**Methylthiolutidon** $C_5(CH_3)_2H_2SN(CH_3)$, F. 268°, aus γ-Chlorlutidinjodmethylat mit KSH, liefert mit Jodmethyl das Jodmethylat des **Methyl-γ-lutidylsulfids** $(C_7H_8N)SCH_3$, F. 51°, Kp. 233°; durch Oxydation mit Chlorwasser giebt das n-Methylthiolutidon ein Trioxyd $C_7H_8N(CH_3)SO_3$ (A. **331**, 245).

8. Pyridylalkohole: Pyridylalkohole oder *Pyridylalkine* entstehen 1. aus α- und γ-alkylirten Pyridinen durch Aldolcondensation mit Aldehyden, 2. aus ihren Bromwasserstoffestern, den in der Seitenkette bromirten homologen Pyridinen beim Erhitzen mit Wasser, 3. aus den entsprechenden Ketonen durch Reduction.

β-Pyridylcarbinol $C_6H_4N[\beta]CH_2OH$ wird aus seinem Bromid gewonnen, das aus β-Picolin mit Brom bei 150° entsteht (B. **33**, 3498); ähnlich wird aus Bromcollidin durch Kochen mit Wasser **α-Picolyl-β′-methylcarbinol** $C_5H_3(CH_3)NCH(OH)CH_3$, Kp. 240°, gewonnen (B. **28**, 1759). **Pyridyl-α-aethylcarbinol** $C_5H_4N[\alpha]CH(OH)C_2H_5$, Kp. 213—218°, α- und **γ-Pyridylphenylcarbinol** $C_5H_4N.CH(OH)C_6H_5$, F. 82° und 126° durch Reduction von α-Pyridylaethylketon bez. α- und γ-Pyridylphenylketon mit Na-Amalgam (B. **37**, 1370). **Pyridyl-α-dimethylcarbinol** $C_5H_4N.C(OH)(CH_3)_2$, F. 51°, Kp. 204° und **Pyridyl-α-diaethylcarbinol**, $Kp._{24}$ 153°, entstehen aus Picolinsäureester und Alkylmagnesiumhaloïden (B. **41**, 4103).

Aus α- und γ-alkylirten Pyridinen mit Aldehyden wurden die folgenden *Alkine* erhalten: (B. **22**, 2538; **23**, 2709; **34**, 2233; **35**, 1343; **36**, 2904; **37**, 737; **39**, 1045; **42**, 132; A. **301**, 124): **Methylol-α-picolin**, *Picolylalkin* $(C_5H_4N)\alpha$-$CH_2CH_2.OH$, $Kp._9$ 115°, entsteht neben **Dimethylol-α-picolin** $(C_5H_4N)\alpha$-$CH(CH_2.OH)_2$, F. 78°, und **Trimethylol-α-picolin** $(C_5H_4N)\alpha$-$C(CH_2OH)_3$, F. 68°, beim Erhitzen von α-Picolin mit Formaldehyd. Methylol-α-picolin giebt beim Erhitzen mit HBr- und HJ-Säure **α-Brom- und Jodaethylpyridin** C_5H_4N-α-CH_2CH_2X, unbeständige Oele, die sich leicht in die hochschmelzenden cycl. Pyridiniumsalze $\begin{matrix}CH.CH{:}C-CH_2\\ CH.CH{:}NX.CH_2\end{matrix}$, F. 213° und 227°, umlagern, und sich mit NH_3 und Aminen zu **α-Pyridaethylamin** $(C_5H_4N)\alpha$-$CH_2.CH_2NH_2$, $Kp._{12}$ 91°, etc. umsetzen (B. **37**, 161; **38**, 3329). — Aus γ-Picolin und Formaldehyd entsteht **Methylol-γ-picolin** $(C_5H_4N)\gamma$-$CH_2.CH_2OH$, $Kp._{15}$ 126°, und **Trimethylol-γ-picolin** $(C_5H_4N)\gamma$-$C(CH_2OH)_3$, F. 156—157°, aus $\alpha\alpha_1$-Lutidin **Methylol- und Dimethylollutidin**, F. 55 und 74°, aus β-Collidin: **γ-Dimethylolcollidin** $[C_5H_3(C_2H_5)N]\gamma$-$CH(CH_2OH)_2$, F. 103°, aus α-Aethylpyridin: **Methylol-α-aethylpyridin** $(C_5H_4N)\alpha$-$CH(CH_3)CH_2OH$. Das aus dem Methylol-γ-picolin mit HJ gewonnene Jodid lagert sich analog wie das α-Jodaethylpyridin (s. o.) beim Erwärmen in ein bicyclisches Pyridiniumsalz: $C\begin{matrix}CH-CH\\ CH_2.CH_2\\ CH-CH\end{matrix}N.J$ um (B. **42**, 124). Durch Reduction mit HJ-Säure und Phosphor oder Zinkstaub liefern diese Alkine die entsprechenden Alkylpyridine, durch Oxydation Pyridincarbonsäuren. **Aethylol-α-picolin** $(C_5H_4N)\alpha$-$CH_2CH(OH)CH_3$, F. 32°. $Kp._{20}$ 124°, und **Benzylol-α-picolin** $(C_5H_4N)\alpha$-$CH_2.CH(OH)C_6H_5$, F. 97° aus Picolin mit Acet- und Benzaldehyd. **Trichloraethylol-α-picolin**, F. 87°, aus α-Picolin mit Chloral; Umsetzungen vgl. S. 862.

9. Pyridylketone: Ketone der Pyridinreihe werden durch Destillation der Pyridincarbonsäuren mit fetten oder aromatischen Carbonsäuren in Form ihrer Kalksalze (Engler, B. **24**, 2525), sowie auf ringsynthetischen Wegen erhalten (B. **30**, 2295; **31**, 1025); durch Reduction liefern sie secundäre Alkohole neben Pinakonen.

1-Pyridylmethylketon $(CH_3CO)C_5H_4N$, Kp. 192°, aus picolinsaurem und essigsaurem Calcium, Oxim, F. 120°, Phenylhydrazon, F. 155°; Condensationsproducte mit aromatischen Aldehyden vgl. B. **35**, 4061. **2-Pyridylmethylketon**, Kp. 220°, aus nicotinsaurem mit essigsaurem Calcium. **1-Picolin-4-methylketon** $(CH_3CO)C_5H_3(CH_3)N$, Kp. 233°, entsteht aus dem entsprechenden Alkin (s. o.) durch Oxydation (B. **28**, 1764). **1-Pyridylaethylketon** $(C_2H_5CO)C_5H_4N$, Kp. 205°, wird durch Reduction mit Na und Amylalkohol in α-Aethylpiperylalkin $C_2H_5CH(OH).C_5H_9NH$ (S. 868) und weiterhin in (d+l)-Coniin (S. 903) übergeführt. **Phenyl-β-pyridylketon** $C_6H_5CO.C_5H_4N$, Kp. 307° (B. **20**, 1209), aus Benzoylpicolin- oder γ-isonicotinsäure (S. 859), giebt 2 isomere Oxime, F. 142° und 162° (B. **29**, R. 832), **Phenyl-α-** und

-γ-**pyridylketon**, Kp. 317° und F. 72°, Kp. 315°, aus den Benzylpyridinen (S. 852) durch Oxydation. **β,β₁-Diacetyl-α,α₁-lutidin** $C_5H(COCH_3)_2(CH_3)_2N$, F. 74°, wird aus Methenylbisacetylaceton $(CH_3CO)_2CH.CH:C(COCH_3)_2$ mit Ammoniak, sowie durch Oxydation mit N_2O_3 aus seinem Dihydroderivat gewonnen, welches aus Methylenbisacetylaceton mit NH_3 entsteht (B. **30**, 2295; A. **297**, 71); ähnlich wurden verschiedene andere Pyridylketone aus ihren synthetischen Dihydroderivaten gewonnen, so das **γ-Phenyl-β,β₁-diacetyllutidin**, F. 188°, aus Benzalacetonylaceton mit Aminoacetylaceton (B. **31**, 1026). **p-Nitrophenyl-α-picolylketon** $NO_2C_6H_4COCH_2[\alpha]C_5H_4N$, F. 160°, aus dem entsprechenden Alkin (B. **35**, 1165). 1-**Acetacetylpyridin** $(C_5H_4N)COCH_2COCH_3$, F. 50°, Kp_{15} 137—143°, aus Picolinsäureester, Aceton und Natriumaethylat (B. **29**, R. 846); ebenso aus Nicotin- und Isonicotinsäureester: 2- und 3-**Acetacetylpyridin** (M. **22**, 615).

10. Pyridincarbonsäuren: Carbonsäuren der Pyridinbasen entstehen, abgesehen von ihrer Bildung durch ringsynthetische Methoden, aus den homologen Pyridinen durch Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung, wobei Alkyle sowohl wie Phenyle in Carboxyle verwandelt werden (vgl. S. 849): ebenso werden in den condensirten Pyridinderivaten, wie Chinolin, Isochinolin u. s. w., die Benzolringe unter Aufspaltung zu Carboxylresten oxydirt. Daher geben die meisten Alkaloïde als Abkömmlinge des Pyridins, Chinolins und Isochinolins bei energischer Oxydation schliesslich: Pyridincarbonsäuren. Trennung der aus Pyridinbasengemengen erhaltenen Säuren s. B. **33**, 1225 u. a. O.

Aus den Pyridinpolycarbonsäuren können die niederen Säuren durch Erhitzen mit Salzsäure gewonnen werden; es werden dabei meist die in α-Stellung befindlichen COOH-Gruppen zunächst abgespalten (vgl. Pyrazolcarbonsäure S. 774 u. a. m.); beim Erhitzen mit Kalk werden alle Carboxylgruppen entfernt und es entsteht Pyridin.

Durch Reduction mit Natrium und Alkohol werden die Pyridincarbonsäuren, ähnlich wie die anderen Pyridinderivate, zu Piperidincarbonsäuren reducirt.

Durch Reduction mit Natriumamalgam bei wässerig-alkalischer Lösung sind eine Reihe von Pyridincarbonsäuren in *Lactonsäuren* der Fettreihe übergeführt worden, wobei die Gruppe —CH=N—CH= in —CO—O—CH_2— übergeht (B. **25**, R. 904; **26**, R. 8; **27**, R. 193 u. a.).

Da die Pyridine Basen sind, zeigen ihre Carbonsäuren den Charakter von Amidosäuren; in den Polycarbonsäuren treten die basischen Eigenschaften zurück. Beim Erwärmen mit Jodalkylen in Sodalösung liefern die Pyridincarbonsäuren *Betaïne* (B. **36**, 616).

Die Methoden der Ortsbestimmung bei den Monocarbonsäuren sind bereits S. 850 aufgeführt worden. Von den Dicarbonsäuren muss die Chinolinsäure wegen ihrer Entstehung aus Chinolin (S. 845): α,β-Dicarbonsäure, die Cinchomeronsäure, wegen ihrer Entstehung aus Isochinolin (S. 845) β,γ-Dicarbonsäure sein.

A. Pyridinmonocarbonsäuren: 1-**Pyridincarbonsäure, Picolinsäure** C_5H_4N-α-COOH, F. 135—136°, sublimirbar, entsteht durch Oxydation von α-Picolin, wird durch Eisenvitriol, wie alle Pyridincarbonsäuren, welche die COOH-Gruppe in α-Stellung enthalten, *gelbrot* gefärbt; Aethylester, Kp. 243°, Chlorid, F. 220°, Amid. F. 107°, Nitril, F. 29°, Kp. 212—215° (C. 1902 II, 373, 649).

2-**Pyridincarbonsäure, Nicotinsäure**, F. 229°, zuerst aus dem Alkaloïd Nicotin (S. 907) erhalten, entsteht auch aus β-Picolin und anderen β-Alkylpyridinen, sowie aus ihrem Nitril (S. 853): ihr Jodmethylat bildet ein Betaïn $C_6H_4(COO)NCH_3$, welches identisch ist mit dem Alkaloïd *Trigonellin* (S. 906). Nicotinsäureaethylester, Kp. 218°, Chlorid, F. 245° u. Zers., Amid, F. 125°, Nitril, F. 49°, Kp. 240—245° (C. 1902 II, 649, 1475), Hydrazid, F. 159°, Azid, F. 48° (B. **31**, 2493).

5-**Chlornicotinsäure**, F. 199°, aus Oxynicotinsäure (S. 861) gewonnen, giebt beim Erhitzen mit NH_3: 5-**Amidonicotinsäure**, die beim Erhitzen α-Amidopyridin, durch Nitriren 4,5-**Nitroamidonicotinsäure**, F. 280°, liefert; durch Reduction der letzteren entsteht 4,5-**Diamidonicotinsäure**. 1-**Amidonicotinsäure**, aus Chinolinaminsäure mit KOBr, giebt ebenfalls beim Erhitzen α-Amidopyridin und durch Nitriren eine **Nitroamidonicotinsäure** (B. **27**, 1317; A. **288**, 253). Mit Hydrazin giebt die 5-Chlornicotinsäure: 5-**Hydrazinonicotinsäure** $COOH[2]C_5H_3N[5]NHNH_2$, F. 283°, welche beim Kochen mit Ameisensäure die sog. Benztriazolcarbonsäure, mit NO_2H: Benztetrazolcarbonsäure liefert:

HC=CH–C—N⟍N und HC=CH–C=N⟍N,
HOCOĊ=CH–Ṅ=CH⟋ HOCOĊ=CH–Ṅ–N⟋

durch Oxydation liefern diese Säuren Triazol (S. 818) und Tetrazol (S. 831; B. **36**, 1111).

3-**Pyridincarbonsäure, Isonicotinsäure**, F. 304°, aus γ-Methylpyridin oder aus Cinchomeronsäure (s. u.) durch CO_2-Abspaltung (C. 1900 II, 482); Chlorid, F. 270° (C. 1901 I, 1052). Aethylester, Kp. 218°, liefert durch Zersetzung seines Jodaethylates: Isonicotinsäureaethylbetaïn, F. 241° u. Zers.; Amid, F. 155°, Nitril, F. 79° (C. 1902 II, 649).

Homologe Pyridinmonocarbonsäuren: α-**Methyl-α₁-pyridincarbonsäure** $C_5H_3N[\alpha,\alpha_1](CH_3)CO_2H$, F. 85°, aus α,α_1-Lutidin (B. **33**, 1081, 1230); 3-**Methyl-1-pyridincarbonsäure**, sublimirbar; entsteht aus Uvitoninsäure (s. u.) durch Abspaltung von CO_2. 3-**Methylnicotinsäure**, F. 210°, aus γ-Methylchinolinsäure (S. 860) $-CO_2$, condensirt sich mit Formaldehyd zu dem Dioxylacton $OCH_2C(CH_2OH)_2[3]C_5H_3N[2]CO$ (B. **34**, 4336). 1,3-**Dimethylnicotinsäure** $C_5(CH_3)_2H_2N.CO_2H$ (+ $2H_2O$), entsteht in Form ihres Esters aus Acetessigester mit 2 Mol. Acetaldehyd und NH_3 nach Bildungsweise 2 (S. 846). 3-**Chlor-2,5-dimethylnicotinsäure** $C_5HCl(CH_3)_2N[\beta]CO_2H$, F. 168 bis 170°, entsteht aus β-Aminocrotonsäureester (Bd. I) durch Erhitzen mit $POCl_3$, setzt sich mit Hydrazin und Phenylhydrazin zu Hydrazinoderivaten um, die unter H_2O-Abspaltung bicyclische Pyrazolone liefern (B. **36**, 515; A. **366**, 324).

α,α_1-**Diphenyl-γ-pyridincarbonsäure**, F. 279°, aus Diphenacylessigsäure mit NH_3 (C. 1903 I, 1362).

B. Pyridindicarbonsäuren: 1,2-**Pyridindicarbonsäure, Chinolinsäure** $C_5H_3N(COOH)_2$, F. 190° u. Zers., entsteht aus Chinolin und im Benzolkerne substituirten Chinolinen durch Oxydation mit Chamäleon (B. **19**, 293); durch Oxydation des p-Oxychinolins (S. 878) mit Chlorkalk erhält man ein Zwischenproduct: die *Carbopyridylglycerinsäure* $C_5H_3N\langle{}^{CO_2H}_{CH(OH)CH(OH)CO_2H}$, die leicht in *Acetonicotinsäure* $C_5H_3N\langle{}^{CO_2H}_{COCH_3}$ übergeht (vgl. B. **26**, 1501 und Spaltung des β-Naphtols und Naphtochinons S. 626, 627). Esterificirung der Chinolinsäure s. M. **29**, 227. **Chinolinsäureanhydrid**, F. 134°; **Imid**, F. 230° (A. **288**, 257). Das Jodmethylat des Anhydrids giebt beim Behandeln mit Ag_2O

und Wasser Chinolinsäuremethyl-β-betaïn $\overline{OCO[\beta](CO_2H)[\alpha]C_5H_3N}(CH_3)$; mit Benzol und $AlCl_3$ liefert das Anhydrid β-Benzoylpicolinsäure C_5H_3N $[\beta]COC_6H_5[\alpha]CO_2H$ (M. **27**, 371; **32**, 747).

2,3-**Pyridindicarbonsäure, Cinchomeronsäure**, F. 266° u. Zers., aus Cinchonin, Cinchonidin und Chinin (vgl. C. 1900 II, 482) mit Salpetersäure, aus Isochinolin (S. 890) mit MnO_4K u. a. m.; durch Reduction mit Natriumamalgam liefert sie *Cinchonsäure* $C_7H_6O_5$, welche beim Erhitzen in CO_2 und *Pyrocinchonsäure* oder Dimethylmaleïnsäureanhydrid zerfällt (B. **18**, 2968). Cinchomeronsäureanhydrid, F. 67°, liefert mit Methylalkohol die γ-Methylestersäure $C_5H_3N[\beta]CO_2H[\gamma]CO_2CH_3$, F. 173°, die durch Ueberführung in die γ-Amidsäure (vgl. B. **35**, 2841) und Umsetzung der letzteren mit KOBr: γ-Aminonicotinsäure giebt. Aus dem Dimethylester, $Kp._{28}$ 169—171°, entsteht durch partielle Verseifung die β-Methylestersäure $C_5H_3N[\gamma]CO_2H[\beta]CO_2CH_3$; die γ-Estersäure giebt durch Behandlung mit JCH_3 und Silberoxyd den Methylester der Apophyllensäure $\overline{OCO[\beta]CO_2CH_3[\gamma]C_5H_3N}(CH_3)$ (vgl. Narcotin), die β-Estersäure dagegen den Methylester der isomeren Methyl-γ-betaïncinchomeronsäure (C. 1903 II, 888). Mit Benzol und $AlCl_3$ liefert das Anhydrid ein Gemisch von γ-Benzoylnicotinsäure und β-Benzoylisonicotinsäure (M. **30**, 355).

Cinchomeronimid, F. 230°, giebt mit Bromlauge β-Aminoisonicotinsäure, welche ähnlich der Anthranilsäure (S. 293) zur Bildung heterocyclischer Orthocondensationsproducte neigt (B. **35**, 2836); durch Reduction des Imids mit Sn und Salzsäure entsteht Cinchomeronimidin $C_5H_3N\left\{\begin{matrix}[\beta]CO\\ [\gamma]CH_2\end{matrix}\right\rangle NH$, F. 199—200°. Cinchomerylglycinester $C_5H_3N(CO)_2NCH_2CO_2R$, aus Cinchomeronimidkalium mit Chloressigester wird ähnlich dem Phtalylglycinester (S. 346) durch Natriumaethylat in ein Derivat eines Pyridin-Zwillingskerns, des sog. *Copyrins*: in **Dioxycopyrincarbonsäureester** $C_5H_3N\left\{\begin{matrix}[\beta]CO-NH\\ [\gamma]CO-\dot{C}HCO_2R\end{matrix}\right.$ umgelagert; durch Abspaltung der Carboxylgruppe ist letzterer in **Dioxycopyrin**, durch Erhitzen mit HJ-Säure und Phosphor in γ-Aethylnicotinsäure übergeführt worden (B. **35**, 1358, 2831; vgl. B. **37**, 2129).

1,3-**Pyridindicarbonsäure. Lutidinsäure** $C_5H_3N(CO_2H)_2+2H_2O$, F. 235° (A. **247**, 37). 1,4-**Pyridindicarbonsäure**, *Isocinchomeronsäure* kristallisirt mit 1—1½ H_2O, F. 236° (B. **19**, 1311). 1,5-**Pyridindicarbonsäure, Dipicolinsäure**, F. 225° (A. **247**, 33). 2,4-**Pyridindicarbonsäure, Dinicotinsäure**, F. 314° (B. **19**, 286).

Homologe Pyridindicarbonsäuren: 3-**Methylchinolinsäure**, *Lepidinsäure* $C_5(CH_3)H_2N(CO_2H)_2$, F. 186° u. Zers., aus γ-Methylchinolin (*Lepidin*) oder besser aus dem Bz-Oxy-α-chlorlepidin durch Oxydation mit MnO_4K: es entsteht zunächst eine α-Chlorlepidinsäure, die durch Reduction mit HJ + Phosphor in die Lepidinsäure übergeht (B. **31**, 796).

1-**Methylpyridin**-3,5-**dicarbonsäure, Uvitoninsäure** $C_5(CH_3)H_2N(CO_2H)_2$, F. 244°, entsteht durch die Einwirkung von alkohol. NH_3 auf Brenztraubensäure.

Lutidindicarbonsäure, 1,5-*Dimethyl*-2,4-*pyridindicarbonsäure* $C_5H(CH_3)_2$ $N(CO_2H)_2$, F. 316°, aus Methenylbisacetessigester mit Ammoniak oder durch Oxydation mit N_2O_3 aus ihrem Dihydroderivat, welches man aus Methylenbisacetessigester mit Ammoniak erhält (A. **241**, 31; **281**, 94); Hydrazid und Azid s. B. **33**, 1114.

Trimethylchinolinsäure, $C_5(CH_3)_3N[1,2](COOH)_2$, F. 195° u. Zers., entsteht durch Oxydation des sog. **Trimethylchinolids**, F. 152°, welches aus dem Pseudooxim der Ketohexenyltetronsäure, des Condensationsproductes von Tetronsäure (S. 716) mit Mesityloxyd, entsteht:

$$\begin{array}{l} CH_3C.N(OH){-}C.CH_2 \\ H\ddot{C}.C(CH_3)_2.\ddot{C}.CO \end{array}\!\!\Big>O \xrightarrow{-H_2O} \begin{array}{l} CH_3C{-}N{=\!=}C.CH_2 \\ CH_3\ddot{C}.C(CH_3):\ddot{C}.CO \end{array}\!\!\Big>O \quad \text{Trimethylchinolid;}$$

die Trimethylchinolinsäure giebt durch weitere Oxydation **Dimethylpyridin-1,2,4-tricarbonsäure** und 3-**Methylpyridintetracarbonsäure**, welche durch CO_2-Abspaltung verschiedene niedere Carbonsäuren liefern (A. **322**, 351).

1,3,5-**Trimethylpyridin-2,4-dicarbonsäure**, *Collidindicarbonsäure* $C_5(CH_3)_3N(CO_2H)_2$ entsteht als Ester aus dem synthetischen Dihydrocollidindicarbonsäureester (S. 846) durch Oxydation mit N_2O_3 und bildet den Ausgangspunkt für die Darstellung einer Reihe höherer und niedrigerer Pyridincarbonsäuren.

C. Pyridintricarbonsäuren: 1,2,3-**Pyridintricarbonsäure**, *Carbocinchomeronsäure* $C_5H_2N(CO_2H)_3 + 1^1/_2H_2O$, F. 250°, entsteht aus Chinin, Cinchonin, sowie verschiedenen Umwandlungsproducten dieser Alkaloïde, ferner aus γ-Methylchinolinsäure oder Lepidinsäure (s. o.) u. a. m. durch Oxydation mit MnO_4K; über Esterificirung der Säure vgl. C. 1897 II, 308; 1905 I, 455. 1,3,5-**Pyridintricarbonsäure**, F. 145° u. Zers., aus sym. Collidin (S. 851) oder aus Uvitoninsäure (s. o.) (A. **228**, 29). 1,3,4-**Pyridintricarbonsäure**, *Berberonsäure*, F. 235°, aus dem Alkaloïd Berberin mit Salpetersäure (B. **25**, R. 582). 1,2,5-**Pyridintricarbonsäure** ($+2H_2O$), Zers. 130° (B. **19**, 1309).

D. Pyridintetracarbonsäuren: 1,2,3,5-**Pyridintetracarbonsäure** $C_5HN(CO_2H)_4(+2H_2O)$, F. 227°, wird aus Collidindicarbonsäuren oder aus *Flavenol* (S. 876), einem Chinolinderivat, gewonnen (B. **17**, 2927); über 1,2,4,5-Säure u. a. s. B. **19**, 1309.

E. **Pyridinpentacarbonsäure** $C_5N(CO_2H)_5 + 2H_2O$, Zers. 220°, entsteht durch Oxydation von Collidindicarbonsäure.

11. Oxypyridincarbonsäuren: Für die Constitution der Oxypyridincarbonsäuren gelten dieselben Betrachtungen, welche S. 854 über die Oxypyridine oder Pyridone gegeben wurden. Die Oxypyridincarbonsäuren werden besonders leicht aus den entsprechenden Pyroncarbonsäuren (S. 836) mit Ammoniak, sowie durch verschiedene ringsynthetische Methoden gewonnen; beim Erhitzen spalten sie sich meist glatt in CO_2 und Pyridone.

A. Monooxypyridincarbonsäuren: 1-**Oxypyridin-4-carbonsäure**, α_1-*Oxynicotinsäure* $C_5H_4ON(CO_2H)$, F. 303°, entsteht aus Cumalinsäureester (S. 834) mit NH_3, sowie aus Oxychinolinsäure (s. u.) — CO_2. 1-**Oxypyridin-2-carbonsäure**, *α-Oxynicotinsäure*, F. 255° u. Zers., aus 1-Amidonicotinsäure (S. 859) und auf verschiedenen anderen Wegen (A. **288**, 265; M. **9**, 145). 3-**Oxypyridin-2-carbonsäure**, *γ-Oxynicotinsäure*, F. 250° u. Zers. aus γ-Aminonicotinsäure (M. **23**, 246). 3-**Oxypyridin-1-carbonsäure**, *Oxypicolinsäure* ($+H_2O$), F. 250°, aus Komansäure (S. 836) mit NH_3. 1-**Oxypyridin-4,5-dicarbonsäure**, *Oxychinolinsäure* $C_5H_3ON(CO_2H)_2$, Zers. 254°, wird aus der Chinolinsäure durch Schmelzen mit Kali (vgl. Dioxypyridin S. 856) oder aus ihrem Methylaether, der Methoxychinolinsäure, F. 140°, gewonnen, welche durch Oxydation von Amidocarbostyrilaether mit MnO_4K entsteht. α-**Oxylepidinsäure** $C_5H_2ON(CH_3)(CO_2H)_2$ aus Dioxylepidin (B. **31**, 802). 3-**Oxypyridin-1,5-dicarbonsäure**, *Ammonchelidonsäure*, *Chelidamsäure*, aus Chelidonsäure (S. 836) mit NH_3.

1,3-**Dimethyl-5-oxypyridin-2-carbonsäure**, *Pseudolutidostyrilcarbonsäure* $C_5(CH_3)_2H_2ON(CO_2H)$ wird durch Erhitzen von salzsaurem β-Amidocroton-

säureester auf 130° erhalten (B. **24**, R. 632); ähnlich entsteht beim Erhitzen von β-Anilidocrotonsäureester **n-Phenyllutidoncarbonsäure** $C_5H(CH_3)_2(C_6H_5)ON(CO_2H)$, neben γ-Oxychinaldin (S. 880). **1,5-Lutidon-2,4-dicarbonsäure** $C_5(CH_3)_2HON(CO_2H)_2$, F. 267°, entsteht aus Dimethylpyrondicarbonsäureester (S. 836) mit NH_3; giebt mit PCl_5 **3-Chlorlutidindicarbonsäure**, F. 224°, aus der mit NH_3 bei 130° **3-Amidolutidindicarbonsäure** entsteht (B. **27**, 1323).

B. Dioxypyridincarbonsäuren: **3,4-Dioxypicolinsäure** $C_5H_4O_2N(CO_2H)$ ist die **Komenaminsäure**, welche aus Komensäure (S. 836) durch Erhitzen mit NH_3 entsteht. **3,5-Dioxypicolin-4-carbonsäure** $C_5H_3(CH_3)O_2N(CO_2H)$ wird in Form ihres Esters durch Natriumaethylat-Condensation von Malonester (1 Mol.) mit β-Amidocrotonsäureester (1 Mol.) erhalten. **1,5-Dioxynicotinsäure**, F. 198°, aus Isaconitsäureester $(CO_2R)_2CH.CH{:}CHCO_2R$ mit NH_3, giebt mit PCl_5 Dichlornicotinsäure, F. 144° (J. pr. Ch. [2] **58**, 433). **1,5-Dioxydinicotinsäure** $C_5H_3O_2N(CO_2H)_2$ wurde in Form ihrer Ester und Aether aus Dicyanglutaconsäureester $CO_2RC(CN){:}CH.CH(CN)CO_2R$, sowie aus Aethoxycumalinsäureester (S. 834) mit NH_3 erhalten; giebt Dichlordinicotinsäureester, F. 76° (B. **31**, 1241; **32**, 779; C. 1898 I, 1131; A. **297**, 87). **1,5-Dioxyisonicotinsäure**, *Citrazinsäure*, durch Erwärmen von Citramid $CONH_2C(OH)[CH_2CONH_2]_2$ mit SO_4H_2; Ueberführung der Citrazinsäure in Dichlor- und Dijodisonicotinsäure etc. s. C. 1900 I, 818; α,α₁-Dichlorisonicotinsäure setzt sich mit Anilin zu α,α₁-Dianilinoisonicotinsäure, mit Kaliumsulfhydrat zu Dithioisonicotinsäure $C_5H_2N(SH)_2CO_2H$, F. 230°, um (B. **35**, 2933). Mit Chloroform und Alkali ist aus der Citrazinsäure eine **Dioxypyridinaldehydcarbonsäure** erhalten worden (B. **29**, R. 1105).

1-Methyl-4,5-dioxyisonicotinsäure, aus Chloraceton, Oxalessigester und NH_3.

12. Pyridylsubstituirte Säuren der Fettreihe sind nur in geringer Anzahl bekannt. **1,2,4-Trichlorpyridyl-3-essigsäure** $(C_5Cl_3HN)CH_2CO_2H$, F. 145°, durch Umsetzung von Tetrachlorpyridin mit Na-Malonester zu **Trichlorpyridylmalonester**, F. 64°, und Spaltung des letzteren gewonnen, giebt beim Ueberhitzen Methyltrichlorpyridin (C. 1903 I, 1141). Wegen ihrer Beziehungen zu Alkaloïden wurden einige Pyridylmilchsäuren untersucht: **Picolin-α-milchsäure** $[C_5(CH_3)H_3N]C(OH)(CH_3)COOH$ wird durch Verseifen aus ihrem Nitril, dem Cyanhydrin des Picolylmethylketons (S. 857) erhalten (B. **28**, 1765). **β,1-Pyridylmilchsäure** $C_5H_4N.CH_2CH(OH).CO_2H$, F. 125°, erhält man aus ihrem Orthochlorid, dem **Chloralpicolin** $C_5H_4NCH_2CH(OH)CCl_3$ (S. 857), durch Zersetzung mit Soda, während mit alkohol. Kali **Pyridyl-α-acrylsäure**, $C_5H_4N.CH{:}CHCO_2H$ entsteht. Letztere Säure liefert durch Reduction: **Pyridylpropionsäure**, F. 141°, mit Brom: Pyridyldibrompropionsäure, mit Bromwasserstoff: Pyridyl-β-brompropionsäure $C_5H_4NCHBr.CH_2CO_2H$ (A. **265**, 221; C. 1902 I, 1232). **α,2-Picolinacrylsäure** $[C_5(CH_3)H_3N]C({:}CH_2)CO_2H$, entsteht aus Picolinbrompropionsäure, dem Einwirkungsproduct von PBr_3 auf Picolin-α-milchsäure. α-,β- und **γ-Pyridoylessigester** $(C_5H_4N)COCH_2.CO_2C_2H_5$ entstehen aus den Pyridincarbonsäureestern mit Essigester und Natriumaethylat; sie zeigen die bekannten Umsetzungen der β-Ketonsäureester (B. **34**, 4234).

Hydropyridinderivate.

Durch Reduction der Pyridine mit Zink und Salzsäure, besser mit Natrium und kochenden Alkoholen oder auf electrolytischem Wege (B. **29**, R. 1122; C. 1897 I, 388) entstehen Hydropyridine, und zwar vorwiegend die perhydrirten Producte: die **Piperidine**.

a) Dihydropyridinderivate werden bei den Pyridinsynthesen aus Aldehyden mit β-Diketoverbindungen und Ammoniak erhalten (S. 714); vgl. Dihydrocollidindicarbonsäureester, Dihydrolutidindicarbonsäureester (aus Formaldehyd, Acetessigester und NH_3), Dihydrodiacetyllutidin (S. 858) u. a. m.; Dihydro-β,β₁-diacetylcollidin $CH_3CH\langle^{C(COCH_3):C(CH_3)}_{C(COCH_3):C(CH_3)}\rangle NH$, F. 152°, entsteht aus Aethylidenacetylaceton mit Aminoacetylaceton. Durch Oxydation mit N_2O_3 oder verd. Salpetersäure werden diese Dihydroderivate meist leicht unter Bildung der Pyridine dehydrirt; der Dihydrolutidindicarbonsäureester wird schon durch Behandlung mit Salzsäure zum Teil zu Lutidindicarbonester dehydrirt und zum andern Teil zu Hexahydrolutidindicarbonsäureester hydrirt (B. **35**, 1788). Beim Kochen mit Alkalien werden die Dihydropyridine unter NH_3-Entwicklung gespalten; die Spaltproducte erleiden dann zum Teil carbocyclische Condensation; Dihydrocollidindicarbonsäureester giebt 3,5-*Dimethyl-Δ²-cyclohexenon* (S. 443); durch conc. Alkalien wird der Dihydrocollidindicarbonsäureester zunächst zum Monocarbonsäureester und weiterhin zum Dihydrocollidin abgebaut (B. **31**, 1025, 1033). Ferner sind einige Dihydropyridine als stechend riechende, leicht verharzende Flüssigkeiten aus Alkylpyridiniumjodiden durch Behandlung mit Kali gewonnen worden (B. **14**, 1497). Ueber die Bildung eines Trimethyldihydropyridins aus dem Oxim des Methylheptenons (S. 469) durch Einwirkung von P_2O_5 s. A. **319**, 77.

b) Tetrahydropyridine, Piperideïne bilden sich neben den in weit überwiegender Menge entstehenden Piperidinen bei der Reduction von Pyridinen mit Natrium und Alkohol. Sie lassen sich mittelst ihrer Dibromide, aus denen sie durch Reduction mit Zinkstaub und Schwefelsäure leicht regenerirt werden können, isoliren. Die so gewonnenen Basen sind wahrscheinlich als Δ^{β}-Piperideïne zu betrachten; sie lassen sich ausserordentlich schwer, nur durch HJ und Phosphor zu den gesättigten Piperidinen reduciren. Mit Säurechloriden und Natronlauge geben sie in normaler Weise n-Acylverbindungen (B. **38**, 3042, 3928; **40**, 3199). Ein völlig anderes Verhalten zeigen die synthetisch aus den unbeständigen δ-Amidoketonen, bez. aus δ-Bromketonen mit NH_3 oder prim. Aminen entstehenden Δ^{α}-Tetrahydropyridine (Lipp, A. **289**, 173; **294**, 135; vgl. A. **304**, 54; B. **32**, 61):

$$\begin{matrix} CH_2.CH_2Br \\ \dot{C}H_2.CH_2.COCH_3 \end{matrix} \xrightarrow{NH_3} \begin{matrix} CH_2\,CH_2.NH \\ \dot{C}H_2.CH:\dot{C}CH_3 \end{matrix}.$$

Dieselben werden schon durch Zinn und Salzsäure zu den entsprechenden Piperidinen reducirt und werden auffallend leicht, z. B. beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge zu Derivaten der δ-Amidoketone aufgespalten. Besonders leicht erfolgt die Spaltung bei den n-alkylirten und n-arylirten Δ^{α}-Piperideïnen, so dass z. B. das n-Phenyl-Δ^{α}-pipecoleïn überhaupt nur in Form seiner Salze beständig ist. Die Δ^{β}- und Δ^{α}-Piperideïne gleichen demnach in ihrem unterschiedlichen Verhalten völlig den 1,4- und 2,3-Dihydropyrrolen S. 729.

β-Aethylpiperideïn, Kp. 158°, **β-Aethyl-γ-methylpiperideïn**, Kp. 177°, und **α-Methyl-β₁-aethylpiperideïn** aus den entsprechenden Pyridinen mit Na und Alkohol.

Δ^{α}-Tetrahydropicolin, *Pipecoleïn* $C_6H_{11}N$, Kp. 132°, wird durch Zinn und Salzsäure zum Pipecolin reducirt, durch Benzoylchlorid und Natronlauge zum δ-Benzoylamidobutylmethylketon, durch salpetrige Säure zum γ-Acetobutylalkohol aufgespalten (A. **289**, 173; B. **42**, 1242). **α-Phenyl-Δ^{α}-piperideïn**, F. ca. 18°, Kp. 276°, aus δ-Amidovalerophenon (S. 360) (B. **41**,

2010). **α,β-Dimethyl-Δ^{α}-piperideïn**, Kp. 155°. **n-Methyl-Δ^{α}-pipecoleïn**, Kp. 146°, giebt mit Benzoylchlorid und Natronlauge die Benzoylverbindung, mit Hydroxylamin und Semicarbazid das Oxim bez. Semicarbazon des δ-Methylamidobutylmethylketons. Aus dieser leichten Aufspaltbarkeit erklärt sich auch der auffallende Verlauf der Einwirkung von Formaldehyd auf n-Methylpipecoleïn, die zum n-Methyl-β-acetylpiperidin führt, dessen Entstehung in folgender Weise interpretirt werden kann (B. **38**, 2471):

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH \\ \dot{C}H_2.N(CH_3).\ddot{C}.CH_3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2.CH_2.CH_2.CCCH_3 \\ \dot{C}H_2.NHCH_3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH.COCH_3 \\ \dot{C}H_2.NHCH_3\ \dot{C}H_2OH \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH.COCH_3 \\ \dot{C}H_2.N(CH_3).\dot{C}H \end{array}.$$

α-n-**Propyl-Δ^{α}-piperideïn** ist das **γ-Coniceïn** (S. 903). Ueber **Piperideïn** aus Piperidinoxyd (S. 866) vgl. B. **25**, 2782; ein isomeres Tetrahydropyridin wird aus Piperidinsulfosäure durch Schmelzen mit Kali gewonnen (B. **34**, 2761). Ueber ein Tetrahydropyridin aus Methylheptenylamin s. B. **38**, 2803.

Als Ketoderivate von Di- und Tetrahydropyridinen sind die n-Alkylderivate der Pyridone (S. 855) und Dioxypyridine oder Glutaconimide (S. 855) aufzufassen.

β-Aldehyde des Δ^{β}-Piperideïns werden bei der Hydrolyse des Iminodipropionacetals (Bd. I) bez. dessen n-Alkylsubstitutionsproducten durch intramoleculare Condensation der primär entstehenden Iminodipropionaldehyde gewonnen (B. **38**, 4154; **40**, 4679):

$$\begin{array}{l} NH.CH_2.CH_2.CHO \\ \dot{C}H_2.CH_2.CHO \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} NH.CH_2.CH{:}CHO \\ \dot{C}H_2.CH_2.\ddot{C}H \end{array}.$$

Δ^{β}-Piperideïn-β-aldehyd existirt nur in polymolecularer, amorpher Form: Chlorhydrat, F. 145° u. Zers., n-Benzoylverb., F. 91°. Sein Oxim, F. 145°, liefert durch Wasserabspaltung mittelst $SOCl_2$ **Δ^{β}-Piperideïn-β-nitril**, $Kp._{0,2}$ 48°, aus dem durch Anlagerung von Natriummalonester und Verseifung rac.-Cincholoiponsäure (S. 918) erhalten wird. **n-Methyl-Δ^{β}-piperideïn-β-aldehyd**, $Kp._{0,17}$ 40—43°, von aminartigem betäubendem Geruch. Das über das Oxim gewonnene **n-Methyl-Δ^{β}-piperideïn-β-nitril** liefert beim Verseifen das Alkaloïd *Arecaidin* (S. 906). **n-Aethyl-Δ^{β}-piperideïn-β-aldehyd**, $Kp._{0,06}$ 53°.

c) Hexahydropyridine, Piperidine: **Hexahydropyridin, Piperidin,** *Pentamethylenimid* $CH_2\left\langle\begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{array}\right\rangle NH$, Kp. 106,2° (A. **345**, 277), bildet eine in Wasser und Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit von eigenartigem Geruch. Es findet sich an Piperinsäure (S. 416) gebunden als Piperin im Pfeffer und entsteht aus Piperin durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge. Seine synthetischen Bildungsweisen: 1. durch Erhitzen von Pentamethylendiaminchlorhydrat, 2. durch Erhitzen von ε-Chlor- und ε-Bromamylamin mit Kalilauge, wurden früher bereits erwähnt, ebenso 3. seine Bildung durch Reduction von Pyridin, in welches es beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 300°, oder besser mit Nitrobenzol auf 260°, oder durch Kochen mit Silberoxyd oder Silberacetat in Eisessig (B. **25**, 1620) übergeht. Piperidin entsteht 4. auch aus α-Piperidon oder δ-Valerolactam durch Reduction mit Na und Amylalkohol (A. **324**, 281).

Aufspaltung des Piperidins. Der Piperidinring wird durch folgende Reactionen aufgespalten:

1. Erhitzt man Piperidin mit Jodwasserstoffsäure auf 300°, so wird es in Ammoniak und n-Pentan umgewandelt.

2. Durch Oxydation von Benzoylpiperidin (1) mit Kaliumpermanganat wird δ-Benzoylamido-n-valeriansäure (2) erhalten, die mit Aetzkali: δ-Amido-n-valeriansäure (3) oder Homopiperidinsäure liefert (B. **17**, 2544); dagegen liefert Piperidylurethan durch Oxydation mit Salpetersäure Carboxyaethylamidobuttersäure, die mit Aetzkali γ-Amidobuttersäure oder Piperidinsäure ergiebt:

$$\overset{(1)}{CH_2}\langle{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}\rangle N.COC_6H_5 \rightarrow \overset{(2)}{CH_2}\langle{CH_2.CH_2NHCOC_6H_5 \atop CH_2.CO_2H} \rightarrow \overset{(3)}{CH_2}\langle{CH_2.CH_2NH_2 \atop CH_2.CO_2H}.$$

3. Erhitzt man Benzoylpiperidin mit PCl_5, so wird das primär entstehende Benzoylpiperidchlorid (1) zum 2-Chloramylbenzimidchlorid (2) aufgespalten, das bei der Destillation weiterhin in 1,5-Dichlorpentan (3) und Benzonitril zerfällt (v. Braun, B. **37**, 2915, 3210; **44**, 1039):

$$\overset{(1)}{CH_2}\langle{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}\rangle NCCl_2C_6H_5 \rightarrow \overset{(2)}{CH_2}\langle{CH_2.CH_2N{:}CClC_6H_5 \atop CH_2.CH_2Cl} \rightarrow \overset{(3)}{CH_2}\langle{CH_2.CH_2Cl \atop CH_2.CH_2Cl} + NCC_6H_5.$$

Vgl. die analog verlaufende Einwirkung von PCl_5 auf Dimethylbenzamid S. 280.

4. Die n-Alkyl- und n-Arylpiperidine werden durch Einwirkung von Bromcyan zu ε-Bromamylcyanalkylaminen aufgespalten (B. **40**, 3914):

$$CH_2\langle{CH_2{-}CH_2 \atop CH_2{-}CH_2}\rangle N.R \xrightarrow{Br.CN} CH_2\langle{CH_2{-}CH_2Br \atop CH_2{-}CH_2{-}N(R)CN}.$$

Die Leichtigkeit der Aufspaltung ist abhängig von dem am Stickstoff haftenden Radikal (B. **42**, 2035).

5. Durch Behandlung mit Jodmethyl bildet sich aus Piperidin Dimethylpiperidiniumjodid (1), das mit feuchtem Silberoxyd in Dimethylpiperidiniumhydroxyd (2) übergeht; letzteres spaltet sich bei der Destillation in Δ^4-Pentenyldimethylamin (3) und Wasser. Führt man das Δ^4-Pentenyldimethylamin in Δ^4-Pentenyltrimethylammoniumhydroxyd (4) über und destillirt dieses, so zerfällt es in Piperylen oder 1,3-Pentadiën (A. **319**, 226) (5), Trimethylamin und Wasser (A. W. Hofmann, Ladenburg B. **16**, 2058 u. B. **42**, 2532; vgl. Spaltung der Pyrrolidine S. 730, 731):

```
(1) CH3CH3J    (2) CH3CH3OH   (3) CH3CH3     (4) CH3CH3CH3
     \ | /          \ | /          \ |            \ | /
       N              N              N              NOH  -->  (5) N(CH3)3
     /   \          /   \          /              /
  CH2    CH2     CH2    CH2     CH2   CH2 --> CH2   CH2      CH2   CH3
   |      |  -->  |      |  -->  |     ||      |     ||       ||    |
  CH2    CH2     CH2    CH2     CH2   CH      CH2   CH       CH    CH
     \   /          \   /          \  /          \  /           \  /
      CH2            CH2            CH2           CH2            CH
```

Piperidinabkömmlinge: Als Imidbase vermag das Piperidin eine Nitrosoverbindung, N-Alkyl- und N-Acylderivate zu bilden; über die physiologische Wirkung der Piperidinderivate vgl. B. **34**, 2408.

Nitrosopiperidin $C_5H_{10}N.NO$, Kp. 218°, aus Piperidin mit salpetriger Säure, wird durch Reduction in **Piperylhydrazin** $C_5H_{10}N.NH_2$, Kp. 146°, übergeführt, welches durch Oxydation Dipiperidyltetrazon $(C_5H_{10}N)_2N_2$, F. 45°, liefert (vgl. C. 1905 I, 1260). Ueber Aufspaltung des Nitrosopiperidins und seiner Homologen durch Elektrolyse vgl. B. **31**, 2272, 2276.

n-**Methylpiperidin** $C_5H_{10}NCH_3$, Kp. 107°, n-**Aethyl-**, n-**Propyl-**, n-**Isoamylpiperidin**, Kp. 128°, 149° und 187°, n-**Benzylpiperidin**, Kp. 245° (B. **32**, 2507), n-**Allylpiperidin**, Kp. 152° (C. 1899 I, 1066). n-**Phenylpiperidin**, Kp. 258°, aus 1,5-Dibrompentan und Anilin, wird eigentümlicher Weise auch durch

Erhitzen von Piperidin mit Brom- oder Jodbenzol erhalten (vgl. S. 62 u. B. **21**, 1921; **28**, 1388). n-,α- und β-**Naphtylpiperidin**, $Kp._{35}$ 215° und F. 58°, aus den Naphtolen mit Piperidin (B. **29**, 1175).

Durch Oxydation mit H_2O_2 wird das Piperidin in **Piperidinoxyd** C_5H_{10}:NH:O oder C_5H_{10}:N.OH, F. 39°, $Kp._{65}$ 110° übergeführt; dieses giebt mit Phenylisocyanat es ein O-Carbanilidoderivat C_5H_{10}:N.OCONHC_6H_5, bei der Alkylirung dagegen n-Alkylpiperidinoxyde, die auch direct aus den n-Alkylpiperidinen mit H_2O_2 erhalten werden, und den Dialkylanilinoxyden (S. 90) entsprechen: n-**Methylpiperidinoxyd** C_5H_{10}:N(CH_3):O, n-**Propylpiperidinoxyd**, F. 105°, n-**Benzylpiperidinoxyd**, F. 148°. Beim Erhitzen mit Säuren geben sie leicht ihren Sauerstoff ab unter Rückbildung der Piperidine; beim Erhitzen für sich zerfallen die n-Alkylpiperidinoxyde in Piperidinoxyd und Olefine (B. **37**, 3228).

Aus n(β-Chloraethyl)piperidin, n(γ-Brompropyl)piperidin u. s. w. erhält man beim Erwärmen die isomeren dicyclischen Ammoniumsalze (B. **32**, 850; **34**, 357; **39**, 2875, 4347; **40**, 424; **42**, 545):

$$CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}\right\rangle \underset{Cl}{N}\left\langle\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right. \qquad CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}\right\rangle \underset{Br}{N}\left\langle\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\rangle CH_2 \text{ u. s. w.;}$$

ähnliche Verbindungen, welche für die *Stereochemie des Stickstoffs* von Bedeutung sind, wurden aus **Aethylendipiperidin** $C_5H_{10}N.CH_2CH_2NC_5H_{10}$, F. 4°, Kp. 263°, durch Vereinigung mit Alkylendibromiden erhalten (B. **32**, 988; **35**, 3047; C. 1904 I, 673):

$$C_5H_{10}\underset{Br}{N}\left\langle\begin{matrix}CH(CH_3).CH_2\\CH_2 \text{———} CH_2\end{matrix}\right\rangle \underset{Br}{N}C_5H_{10} \qquad C_5H_{10}\underset{Br}{N}\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2.CH_2\\CH_2\text{— —}CH_2\end{matrix}\right\rangle \underset{Br}{N}C_5H_{10};$$

aus Aethylendipiperidid mit Trimethylenbromid einerseits und Trimethylendipiperidid mit Aethylenbromid andrerseits entstehen stereoisomere inactive Verbindungen (vgl. B. **44**, 480).

n-**Piperidoacetaldehyd** $C_5H_{10}N.CH_2CHO$, F. 103° (B. **31**, 2541). n-**Piperidoaceton** $C_5H_{10}N.CH_2COCH_3$ (C. 1900 II, 582). n-**Piperidinessigsäure** $C_5H_{10}N.CH_2CO_2H + H_2O$ und Homologe s. B. **31**, 2839; **32**, 722.

n-**Acetylpiperidin** $C_5H_{10}NCOCH_3$, Kp. 226°. n-**Benzoylpiperidin** $C_5H_{10}NCOC_6H_5$, F. 48°, condensirt sich mit Benzaldehyd beim Erhitzen zu Dibenzylpyridin (S. 852). **Piperidylurethan** $C_5H_{10}NCO_2C_2H_5$, Kp. 211° (vgl. a. C. 1898 I, 257); durch Oxydation von Benzoylpiperidin und Piperidylurethan wird der Piperidinkern gesprengt, s. S. 865. **Piperidylharnstoff** C_5H_{10} $NCONH_2$, F. 93° (C. 1904 I, 521). Das Piperidid der Piperinsäure ist das Alkaloïd **Piperin** (S. 903).

Die homologen Piperidine entstehen durch Reduction der homologen Pyridine mit Natrium und Alkohol, der Δ^{α}-Piperideïne (S. 863) mit Zinn und Salzsäure (S. 863) oder auf synthetischen Wegen (B. **31**, 2134), und werden als **Pipecoline** $C_5H_9(CH_3)NH$, **Lupetidine** $C_5H_8(CH_3)_2NH$, **Copellidine** $C_5H_8(CH_3)(C_2H_5)NH$ u. s. f. bezeichnet (vgl. B. **28**, 2270 u. a. O.).

Die c-Alkylpiperidine enthalten asym. C-Atome, es sind daher verschiedene dieser Basen mittelst ihrer Bitartrate in optisch active Componenten gespalten worden, so das α-**Pipecolin** (B. **29**, 43, 422), das aus Aldehydcollidin (S. 851) gewonnene **Copellidin**, Kp. 163° (B. **29**, 1959), das synthetisch aus ε-Chlor-β-propylamylamin dargestellte, mit dem Coniin isomere β-**Propylpiperidin**, Kp. 174° (B. **30**, 1060), das α-**Aethylpiperidin**, Kp. 143° (B. **33**, 3483, 3513) und das β-**Aethylpiperidin**, Kp. 155° (B. **31**, 2141). Auffallend ist die starke Zunahme der optischen Activität bei Einführung

von Alkylgruppen an das N-Atom der β-Alkylpiperidine (B. **32**, 2520; **34**, 2420). $\alpha\alpha_1$-**Dimethylpiperidin**, *Lupetidin*, wird in einer spaltbaren, *racemischen* Form (Kp. 133°) und in einer *Meso*form (Kp. 128°) erhalten (B. **32**, 2520; **34**, 2426). Dieselben Verhältnisse zeigen sich beim α,α_1-**Diphenylpiperidin**, rac. Form: flüssig, Mesoform: F. 71°, während das $\alpha\alpha_1$-**Phenylmethylpiperidin** in 2 stereomeren, optisch spaltbaren Modificationen auftritt (B. **33**, 2842; **34**, 1616). α,α_1-**Tetramethylpiperidin**, Kp. 156°, s. C. 1905 II, 1185.

Ketoderivate der Piperidinreihe: α-Ketopiperidine oder α-Piperidone sind die δ-Lactame (Bd. I). Zu den γ-Ketopiperidinen gehören:

$CO\langle{}^{CH_2-C(CH_3)_2}_{CH_2-C(CH_3)_2}\rangle NH$, $CO\langle{}^{CH_2-CH(CH_3)}_{CH_2-C(CH_3)_2}\rangle NH$, $CO\langle{}^{CH_2-CH(C_6H_5)}_{CH_2-C(CH_3)_2}\rangle NH$

Triacetonamin **Vinyldiacetonamin** **Benzaldiacetonamin,**

welche aus Phoron mit NH_3, bez. aus Diacetonamin mit Acetaldehyd oder Benzaldehyd entstehen (vgl. B. **32**, 2244). Das Triacetonamin, $\alpha\alpha_1$-*Tetramethyl-γ-ketopiperidin*, hat besonders wegen seiner Structurähnlichkeit mit dem Tropin bez. dem Tropinon: $CH_3N\langle{}^{CH(CH_2).CH_2}_{CH(CH_2).CH_2}\rangle CO$ (s. Atropin) Interesse; wie dieses die Tropinsäure, so liefert das Triacetonamin bei der Oxydation die Säure $NH\langle{}^{C(CH_3)_2CO_2H}_{C(CH_3)_2CH_2CO_2H}$ (A. **198**, 74). Durch Reduction giebt es **Triacetonalkamin**, *Tetramethyloxypiperidin* $C_5H_6(CH_3)_4(OH)N$, das durch H_2O-Abspaltung in das **Triacetonin**, ein Piperideïn (S. 863) übergeht. Mit Brom liefert das Triacetonamin: **Dibromtriacetonamin**, das durch Ammoniak in **Tetramethylpyrrolincarbonsäureamid** (S. 730) umgewandelt wird (B. **38**, 919). Mit Mercaptanen giebt Triacetonamin unter Wasseraustritt **Triacetonin-γ-alkylsulfide** z. B. $C_5H_6(CH_3)_4(SC_2H_5)N$. — Dagegen liefert das Vinyldiacetonamin, $\alpha\alpha_1$-*Trimethyl-γ-ketopiperidin*, mit Mercaptanen normal Mercaptole, die sich zu Sulfonalen oxydiren lassen (B. **31**, 3145). Durch Reduction des Vinyldiacetonaminoxims, F. 151°, hat man 2 stereoisomere γ-**Amidotrimethylpiperidine** $C_5H_7(CH_3)_3(NH_2)N$, α- F. 26°, $Kp._{22}$ 85°, β- Oel, $Kp._{22}$ 83°, gewonnen, welche mit salpetriger Säure 2 stereoisomere **Vinyldiacetonalkamine**, γ-*Oxytrimethylpiperidine* $C_5H_7(CH_3)_3(OH)N$, F. 137° und 161°, geben, von denen das letztere durch Na-amylat in das erstere umgelagert wird. Die Mandelsäureester der entsprechenden n-**Methylvinyldiacetonalkamine** $CH_3N\langle{}^{CH(CH_3)-CH_2}_{C(CH_3)_2-CH_2}\rangle CHO.COCH(OH)C_6H_5$ bieten insofern Interesse, als der Ester aus dem stabilen Isomeren (Oel) physiologisch unwirksam ist, während der aus dem labilen Isomeren, F. 113°, unter dem Namen **Euphtalmin** als *Mydriaticum* in den Handel kommt.

c-**Piperidinsulfosäure** $(C_5H_{10}N)SO_3H$, F. 188°, aus Piperidin und Amidosulfonsäure bei 180° (B. **34**, 2757).

Durch Reduction der Pyridinalkine (S. 856) mit Na und Alkohol entstehen Piperidinalkine; aus Methyl-α-picolin (*Picolylalkin* S. 857) erhält man α-**Pipecolylalkin** $(C_5H_{10}N)[\alpha]CH_2CH_2OH$, F. 39°, Kp. 234°, giebt durch Oxydation mit CrO_3 **Piperidin-α-essigsäure** $(C_5H_{10}N)[\alpha]CH_2CO_2H$, F. 214° (B. **36**, 2905). n-**Methylpipecolylalkin** giebt beim Erhitzen mit Salzsäure: n-Methyl-α-vinylpiperidin, $Kp._{12}$ 60° (B. **34**, 1889).

α-**Pipecolylmethylalkin** $(C_5H_{10}N)[\alpha]CH_2CH(OH)CH_3$, F. 57°, Kp. 226 bis 229°, liefert bei der Abspaltung von Wasser mittels P_2O_5 zwei stereoisomere α-Propenylpiperidine $(C_5H_{10}N)[\alpha]CH{:}CHCH_3$, F. 18°, Kp. 169° und F. 15°, Kp. 167°, die mittelst der Bitartrate in die optisch activen Componenten gespalten wurden (B. **42**, 107). α-**Pipecolylaethylalkin** $C_5H_{10}N[\alpha]CH_2CH(OH)C_2H_5$, F. 55°, $Kp._{15}$ 127°. Die aus den α-Pipecolylalkinen mittelst

HJ gewonnenen Jodide gehen beim Behandeln mit Alkali durch intramoleculare Alkylirung in bicyclische tertiäre Basen: $\begin{matrix} CH_2.CH_2.CH.CH_2 \\ CH_2.CH_2.N-CH.R \end{matrix}$ sog. Conidine über (B. **40**, 1310; **48**, 2048). In analoger Weise liefert das aus γ-**Pipecolylalkin** $(C_5H_{10}N)[\gamma]CH_2CH_2OH$, Kp. 228°, gewonnene Jodid das bicyclische **Chinuclidin** $CH\left\langle\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}\right\rangle N$, Kp. 140°, das wegen seiner Strukturähnlichkeit mit den Chinaalkaloïden (S. 917) besonderes Interesse besitzt (B. **42**, 124). β-**Aethylchinuclidin** Kp. 191°, analog aus dem γ-**Aethylol-β-aethylpiperidin** $(C_5H_9N)[\beta]C_2H_5[\gamma]CH_2CH_2OH$, dessen active Form auch durch Reduction des Cincholoiponsäureesters (S. 918) mit Na und Alkohol gewonnen wurde (B. **38**, 3049). α-**Aethylpiperylalkin** $(C_5H_{10}N)[\alpha]CH(OH)C_2H_5$, F. 99°, ist die inactive Form des *Conhydrins* (S. 905); es entsteht durch Reduction des α-Pyridylaethylketons mit Na und Amylalkohol und geht bei weiterer Reduction in (d+l)-Coniin (S. 903) über. ω-**Oxy-α-propylpiperidin** $(C_5H_{10}N)[\alpha]CH_2.CH_2.CH_2OH$, Kp. 248°, entsteht durch Reduction des α-Pyridylacrylsäureesters (S. 862) mit Na und Alkohol. Bei der Wasserabspaltung mittelst conc. SO_4H_2 oder P_2O_5 liefert es neben wenig α-Allylpiperidin $(C_5H_{10}N)[\alpha]CH_2CH:CH_2$, Kp. 171°, zur Hauptsache das bicyclische **Piperolidin** $\left.\begin{matrix} CH_2.CH_2.CH.CH_2 \\ CH_2.CH_2.N.CH_2- \end{matrix}\right\rangle CH_2$, Kp. 161°; dasselbe entsteht auch durch Reduction aus dem **Piperolidon** $\left.\begin{matrix} CH_2.CH_2CH.CH_2 \\ CH_2.CH_2.N.CO- \end{matrix}\right. CH_2$, $Kp._{12}$ 126°, dem Lactam der α-**Piperidinpropionsäure** $(C_5H_{10}N)[\alpha]CH_2.CH_2.CO_2H$, F. 148°, die durch Reduction der α-Pyridylacrylsäure gewonnen wird (B. **42**, 94, 3420).

Piperidin-β-aldehyde sind aus den Piperideïnaldehyden (S. 864) durch Ueberführung in die γ-Chlorpiperidinaldehydacetale mittels Alkohol und Salzsäure und darauffolgende Behandlung mit Natrium und Alkohol erhalten worden. Der **Piperidin-β-aldehyd** $(C_5H_{10}N.CHO)_2$ ist nur in bimolecularer Form bekannt; Diaethylacetal $Kp._{0,15}$ 55° (B. **40**, 4695). **n-Aethylpiperidin-β-aldehyd**, $Kp._{0,2}$ 44°, polymerisirt sich ebenfalls sehr leicht (B. **38**, 4170).

Piperidincarbonsäuren werden durch Reduction der Pyridincarbonsäuren mit Natrium und Alkoholen erhalten: **Pipecolinsäure** $C_5H_{10}N(COOH)$, F. 261°, ist mittelst der Bitartrate in d- und l-Pipecolinsäure, F. 270°, gespalten worden (B. **29**, 2887); die l-Säure entsteht auch bei der Oxydation des Conhydrins (S. 905) (B. **34**, 3166). **Hexahydrochinolinsäure** $C_5H_9N(CO_2H)_2$ wird ähnlich den Hydrophtalsäuren in 2 stereoisomeren Modificationen, F. 227° und 253°, erhalten, von denen jede in Form ihrer Nitroso-Verbindung in 2 optisch active Formen gespalten werden kann (vgl. B. **29**, 2665). **Hexahydrocinchomeronsäure**, F. 256° u. Zers. (B. **29**, 2187); das Jodmethylat der n-Methylhexahydrocinchomeronsäure wird durch Alkali in etwas anderer Weise gespalten als das n-Methylpiperidinjodmethylat (S. 865): es entsteht eine Dimethylaminocyclopentandicarbonsäure (M. **28**, 269):

$$J(CH_3)_2N\left\langle\begin{matrix} CH_2.CH(CO_2H) \\ CH_2 \qquad\quad CH_2 \end{matrix}\right\rangle CHCO_2H \xrightarrow{KOH} \left.\begin{matrix} (CH_3)_2N.CH.CH(CO_2H) \\ CH_2 - - CH_2 \end{matrix}\right\rangle CHCO_2H\ (?).$$

Ganz ähnlich verhält sich die homologe Cincholoiponsäure, ein Abbauproduct des *Cinchonins* (s. d.).

$\alpha\alpha_1$-**Piperidindicarbonsäure** aus Dibrompimelinsäure mit NH_3 siehe B. **34**, 2543.

Ein Oxycarbonsäureabkömmling der Piperidinreihe ist das vom Triacetonamin aus gewonnene **Eucaïn**, ein **Tetramethyl-n-methyl-γ-benzoxy-**

piperidin-γ-carbonsäureester $(CH_3)N\langle\begin{smallmatrix}C(CH_3)_2-CH_2\\C(CH_3)_2-CH_2\end{smallmatrix}\rangle C\langle\begin{smallmatrix}OCOC_6H_5\\COOCH_3\end{smallmatrix}$, welches als Ersatz für Cocaïn als anästhesirendes Mittel empfohlen wird (C. 1896 II, 709).

γ-Piperodin-β,β₁-dicarbonsäureester sind in grösserer Zahl durch Condensation von Acetondicarbonsäureester mit Aldehyden und NH_3 bez. primären Aminen dargestellt worden (J. pr. Ch. [2] **85**, 1):

$$\begin{matrix}CO_2R.CH_2 & CO-CH_2.CO_2R\\ R.CHO & NH_3 \quad OHCR\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CO_2R.CH-CO-CH.CO_2R\\ RCH-NH-CHR\end{matrix}.$$

Weitere, als Alkaloïde oder deren Spaltungsproducte wichtige Piperidinderivate, wie Coniin oder α-Propylpiperidin, Tropin, Ecgonin, werden später in dem Kapitel: Pflanzenalkaloïde abgehandelt.

Condensirte Kerne, welche sich vom Pyridin ableiten, sind in grosser Mannigfaltigkeit dargestellt worden und in folgende Gruppen eingeteilt: II. Chinoline. III. Condensirte Chinoline, wie Naphtochinoline, Anthrachinoline, Phenanthroline, Chinopyridine. IV. Isochinoline. V. Phenanthridine. VI. Naphtyridine und Naphtinoline. VII. Chindoline. VIII. Acridine (Carbazacridine, Chinacridine). IX. Anthrapyridine.

Daran schliessen sich als besonderes Kapitel: die Pflanzenalkaloïde.

II. Chinolingruppe.

Die Basen der Chinolin- oder Benzo-α,β-pyridingruppe finden sich zugleich mit den Pyridinbasen im Knochenöl und im Steinkohlenteer, und werden ferner aus verschiedenen Alkaloïden durch Destillation mit Kali erhalten. Die Stammsubstanz dieser Gruppe wurde so von Gerhardt 1842 aus den Alkaloïden Chinin und Cinchonin zuerst dargestellt.

Seinen synthetischen Bildungsweisen, Umsetzungen und den Isomerieen der Chinolinderivate entsprechend, stellt das Chinolin ein Naphtalin dar, in welchem eine α-ständige CH-Gruppe durch N vertreten ist (s. u. Formel I).

Es wurde dies zuerst wahrscheinlich gemacht durch die synthetische Bildung von Chinolin aus Allylanilin, welche der Bildung des Naphtalins aus Phenylbutylen (S. 624) ganz analog ist (Königs):

$$C_6H_5\langle\begin{smallmatrix}CH_2=CH\\NH-CH_2\end{smallmatrix} \rightarrow C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH=CH\\N-CH\end{smallmatrix}.$$

Einen Beweis für die Constitution des Chinolins fand man dann durch seine Darstellung aus Hydrocarbostyril (S. 884), dessen mit PCl_5 erhaltenes Dichlorid durch Reduction mit HJ-Säure Chinolin giebt (Baeyer, B. **12**, 1320):

$$C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\NH-CO\end{smallmatrix} \rightarrow C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH=CCl\\N-CCl\end{smallmatrix} \rightarrow C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH=CH\\N-CH\end{smallmatrix}.$$

Wegen seiner Bildung aus Acridin (S. 897) ist für das Chinolin auch eine »Diagonalformel« (II) in Vorschlag gebracht worden:

I. [Ringformel mit Bezifferung 4, γ, 3, β, 2, α, 1, N] II. [Diagonalformel mit N]

Bei den nahen genetischen Beziehungen, welche zwischen Chinolin- und Pyridinderivaten statthaben, wird man indessen für den Pyridinkern des

Chinolins dieselben Bindungsverhältnisse annehmen müssen, wie für das Pyridin (S. 844). Zudem ist durch neuere Untersuchungen über die Bildung von Chinopyridinen (S. 886) aus Chinolinen ein neuer Beweis gegen die Diagonalformel erbracht worden.

Isomerieen der Chinolinderivate: Man bezeichnet die H-Atome des Pyridinkerns im Chinolin durch α, β, γ, die des Benzolkerns durch 1, 2, 3, 4 (s. oben Formel I). Die Stellungen 1, 2, 3 entsprechen in Beziehung auf das N-Atom der Ortho-, Meta- und Para-Stellung im Benzol, die Stellung 4 wird Ana-Stellung genannt, es werden dementsprechend für die Benzolkernsubstituenten auch die Bezeichnungen o-, m-, p-, a- gebraucht. Nach anderen Vorschlägen benennt man die Substituenten des Pyridinkerns mit Py-1, -2, -3, die des Benzolkerns mit Bz-1, -2, -3, -4. Es sind sieben Monoderivate des Chinolins möglich (B. **19**, R. 443).

Synthetische Bildungsweisen der Chinolinderivate: 1. Condensation der o-Amidoderivate solcher Phenylverbindungen, die ein Sauerstoffatom am dritten Kohlenstoffatom der Seitenkette enthalten.

Z. B. entsteht aus o-*Amidozimmtaldehyd* $C_6H_4\langle{}^{NH_2}_{CH:CH.CHO}$ Chinolin, aus o-*Amidozimmtsäuremethylketon*: α-Methylchinolin, aus o-*Amidozimmtsäure*: α-Oxychinolin (Carbostyril) u. a. m.

2. Auf der intermediären Bildung solcher o-Amidoverbindungen beruht wahrscheinlich auch die Condensation von o-Amidobenzaldehyd oder o-Amidobenzoketonen mit Substanzen, welche die Atomgruppe $-CH_2.CO-$ enthalten, wie Aldehyde, Ketone, Acetessigester, Malonsäureester, durch Natronlauge zu Chinolinen (Friedländer, B. **16**, 1833; **25**, 1752):

$$C_6H_4\langle{}^{CHO}_{NH_2} + {}^{CH_3}_{COCH_3} \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{CH=CH}_{N\!=\!CCH_3}.$$

Ganz ähnlich entstehen aus Isatinsäure mit Aldehyden Cinchoninsäure etc. (J. pr. Ch. [2] **66**, 263), aus Anthranilsäure (S. 293) mit Aldehyden, Ketonen u. s. w. γ-Oxychinoline (Ch. Ztg. **17**, Rep. 258; vgl. B. **28**, 2809) und ferner aus o-Acidylamidoacetophenonen, wie $C_6H_4\langle{}^{COCH_3}_{NHCO\,CH_3}$: α-Oxychinoline (B. **32**, 3228; C. 1900 I, 426).

Aehnlich ist auch die Synthese des Chinolins aus o-Toluidin und Glyoxal und des β-Oxychinaldins aus o-Toluidin und Benztraubensäureester aufzufassen (B. **27**, 628; **28**, R. 743).

3. Chinolin und im Benzolkern substituirte Chinoline werden nach der glatten und sehr allgemeinen Synthese von Skraup durch Erhitzen von Anilinen mit Glycerin und SO_4H_2 auf 140° unter Zusatz von Nitrobenzol oder Arsensäure (B. **29**, 703), als Oxydationsmittel, gewonnen:

$$C_6H_5NH_2 + C_3H_8O_3 = C_9H_7N\ (\text{Chinolin}) + 3H_2O + 2H.$$

Es entsteht hierbei wahrscheinlich aus dem Glycerin: Acroleïn, das sich mit Anilin zum β-Anilidopropionaldehyd bez. dessen Anil vereinigt, das unter Abspaltung von Anilin und Verlust zweier H-Atome in Chinolin übergeht (C. 1908 II, 175)

$$\begin{matrix} C_6H_5N{:}CH-CH_2 \\ C_6H_5NH-CH_2 \end{matrix} \xrightarrow[-2H]{-C_6H_5NH_2} C_6H_4\langle{}^{CH=CH}_{N=CH}.$$

Wie Anilin verhalten sich die Halogen-, Nitro-, Oxyaniline, Toluidine u. s. w., Diamidobenzole bilden Phenanthroline (S. 888), Naphtylamine Naphtochinoline (S. 886). Statt des Gemenges von aromatischen Aminen mit Nitrobenzol kann man auch den entsprechenden Nitrokörper allein anwenden; dieser wird durch den während der Reaction auftretenden Wasserstoff z. T. zum Amin reducirt. Die erste Synthese dieser Art war die Darstellung des Alizarinblau (S. 887) aus Nitroalizarin (S. 683), Glycerin und Schwefelsäure (A. **201**, 333).

Als eine weitere Verallgemeinerung dieser Synthesen kann man die folgenden betrachten:

4a. Sowohl im Benzol- wie im Pyridinkern substituirte Chinoline werden erhalten durch Condensation von Anilinen mit Aldehyden unter Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure (*Chinaldinsynthesen* von Döbner und v. Miller); aus Anilin und Acetaldehyd entsteht so α-Methylchinolin oder Chinaldin:

$$C_6H_5NH_2 + 2CH_3CHO = C_9H_6N(CH_3) \text{ (Chinaldin)} + 2H_2O + 2H.$$

Gleich dem Acetaldehyd reagiren alle Aldehyde von der Formel $CHO.CH_2R$, indem zunächst je 2 Molecüle derselben sich zu ungesättigten Aldehyden $CHO.CR{:}CH.CH_2R$ condensiren, welche auf Aniline einwirkend α-alkylirte Chinolinbasen bilden.

Wahrscheinlich bilden die dabei zunächst entstehenden Alkylidenaniline (S. 92) dimoleculare aldolartige Condensationsproducte, welche unter Anilinabspaltung in die Chinaldine übergehen (B. **25**, 2864; **29**, 59):

$$2CH_3CH{:}NC_6H_5 \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5N{:}CH-CH_2 \\ C_6H_5NH-\dot{C}HCH_3 \end{matrix} \xrightarrow[-2H]{-C_6H_5NH_2} C_6H_4\Big\langle\begin{matrix} CH=CH \\ N=\dot{C}CH_3 \end{matrix}.$$

Der freiwerdende Wasserstoff bewirkt zuweilen eine teilweise Reduction des Reactionsproductes zu Tetrahydrochinolinderivaten (S. 884).

b) Statt 2 Molecülen desselben Aldehyds kann man auch ein Gemisch zweier Aldehyde oder eines Aldehydes mit einem Keton anwenden, in letzterem Falle entstehen dann α,γ-Di- oder α,β,γ-Trialkylchinoline (C. Beyer, B. **20**, 1908) z. B.:

$$C_6H_5\Big\langle\begin{matrix} CH_3 \\ +\dot{C}O.CH_3 \\ NH_2 + OCHCH_3 \end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\Big\langle\begin{matrix} CH_3 \\ \dot{C}=CH \\ N=\dot{C}CH_3 \end{matrix}.$$

c) Ebenso giebt ein Gemisch von Aldehyden mit Brenztraubensäure bei der Condensation mit Anilinen α-*Alkylcinchoninsäuren* (α-Alkylchinolin-γ-carbonsäuren) (S. 882) (A. **281**, 1; B. **42**, 4072):

$$C_6H_5\Big\langle\begin{matrix} COOH \\ +\dot{C}O.CH_3 \\ NH_2 + CHO.R \end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\Big\langle\begin{matrix} COOH \\ \dot{C}=CH \\ N=\dot{C}R \end{matrix},$$

eine Reaction, welche besonders bei Anwendung von β-Naphtylamin statt Anilin so glatt verläuft, dass man die Bildung der Naphtocinchoninsäuren zum *Nachweis von Aldehyden in Gemengen* anwenden kann. Auch aus Brenztraubensäure allein entsteht beim Erhitzen mit Anilin neben Phenyllutidon: α-Methylcinchoninsäure (Aniluvitoninsäure), indem aus 1 Mol. Brenztraubensäure zunächst Aldehyd gebildet wird.

d) β-Chloraethylketone wie $CH_2ClCH_2COCH_3$ geben beim Erhitzen mit Anilin und Anilinchlorhydrat in Gegenwart von Alkohol unter Zwischenbildung von β-Anilinoaethylketonen γ-Alkylchinoline (C. 1908 II, 174):

$$C_6H_4\begin{cases}H & RCO.CH_2 \\ NH & —CH_2\end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}C(R):CH \\ N{=}CH\end{cases}.$$

e) β-Diketone geben mit Anilinen mittelst wasserentziehender Reagentien Chinoline (vgl. B. 36, 2448, 4013):

$$C_6H_4\begin{cases}H \\ NH_2\end{cases} + \begin{matrix}(CH_3)COCH_2 \\ | \\ COCH_3\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}C(CH_3):CH \\ N{=\!=}CCH_3\end{cases}.$$

5. Oxychinolinderivate entstehen durch Ringschluss aus Anilinderivaten von β-Ketonsäuren und β-Dicarbonsäuren:

a) Acetessigsäureanilid (aus Acetessigester und Anilin bei 110°) wird durch conc. Säuren zu γ-Methylcarbostyril oder γ-Methyl-α-oxychinolin condensirt (Knorr, A. 236, 112):

$$\text{Acetessigsäureanilid}\ \begin{matrix}OC(CH_3).CH_2 \\ C_6H_5NH.CO\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix}\diagup C(CH_3){=}CH \\ \diagdown N{=\!=}C(OH)\end{matrix}\ \text{γ-Methyl-α-oxychinolin.}$$

Aehnlich giebt Methylacetessigsäureanilid β,γ-Dimethylcarbostyril, Acetessigsäuremethylanilid das n-Methylderivat des γ-Methylpseudocarbostyrils (S. 880):

b) Acetessigesteranil (Anilidocrotonsäureester), aus Acetessigester und Anilin bei gew. Temperatur gewonnen, liefert dagegen durch Erhitzen auf 250° das γ-Oxy-α-methylchinolin (Conrad und Limpach, B. 24, 2990):

$$\text{Acetessigesteranil}\ C_6H_5\begin{matrix}ROCO{-}CH_2 \\ \diagdown N{=\!=}CCH_3\end{matrix} \rightarrow C_6H_4\begin{matrix}\diagup C(OH){=}CH \\ \diagdown N{=\!=}CCH_3\end{matrix}\ \text{α-Methyl-γ-oxychinolin.}$$

Aehnlich reagiren Benzoylessigester, Acetondicarbonsäureester u. a., statt des Anilins kann man homologe Aniline, Anthranilsäure oder Phenylendiamin in die Reactionen einführen (B. 31, 2143; 33, 3439, 3448; 38, 2044). Aus Benzanilidimidchlorid (S. 280) und Na-Malonsäureester entsteht Anilbenzoylmalonsäureester, welcher sich zu α-Phenyl-γ-oxychinolin-β-carbonsäureester condensirt (B. 19, 1541):

$$C_6H_5\begin{matrix}RO.CO{-}CH.CO_2R \\ \diagdown N{=\!=}CC_6H_5\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix}\diagup C(OH){=}C.CO_2R \\ \diagdown N{=\!=}C.C_6H_5\end{matrix}.$$

Aus Malonanilidsäure entsteht mit PCl_5: α,β,γ-*Trichlorchinolin* (B. 18, 2975; 20, 1235), ähnlich reagiren Alkylmalonsäuren.

6. Der Verwandlung von Pyrrolen in Pyridine analog ist die Ueberführung von *Indolen* beim Erhitzen mit Natriumalkoholat und CCl_3H oder CBr_3H in β-Chlor- und β-Bromchinoline (S. 742).

α-Methylindol liefert beim Durchleiten seiner Dämpfe durch glühende Röhren Chinolin (B. 38, 1949).

Verhalten: Die Chinolinbasen sind in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeiten von durchdringendem Geruch. Gleich den Pyridinen sind sie tertiäre Basen, geben daher wie jene:

1. *Salze* und *Doppelsalze* (vgl. Quecksilbersalze, B. 28, R. 617); die Pt-Doppelsalze bleiben beim Kochen unverändert (vgl. S. 848);

2. mit Jodalkylen, Dialkylsulfaten, Säurechloriden, Chloressigsäure etc. Ammonium-(*Chinolinium*)-verbindungen (B. **38**, 1144; **39**, 2135); die Additionsfähigkeit für Jodalkyle ist jedoch durch die Natur der Substituenten in den Chinolinen beschränkt (B. **24**, 1984). Beim Erhitzen zerfallen die Chinolinjodalkylate z. T. in Jodalkyl und Chinoline.

3. Aehnlich dem Pyridin wird das Chinolin durch Salpetersäure oder Chromsäure wenig angegriffen; durch Kaliumpermanganat dagegen wird der Benzolkern zerstört unter Bildung von α,β-*Pyridindicarbonsäure* oder Chinolinsäure (S. 859). Die homologen Chinoline, sowohl die im Pyridinkern, als auch die im Benzolkern alkylirten, werden durch Chromsäure in schwefelsaurer Lösung zu den entsprechenden *Chinolincarbonsäuren* oxydirt; durch MnO_4K dagegen wird auch in ihnen meist der Benzolkern unter Bildung von *Pyridinpolycarbonsäuren* zerstört (B. **23**, 2252).

Aus α-Alkylchinolinen werden jedoch durch MnO_4K unter Zerstörung des Pyridinkerns Säurederivate der o-Amidobenzoësäure gebildet; α-Phenylchinolin giebt so *Benzoylanthranilsäure* (B. **19**, 1196). Aehnlich wird auch durch Oxydation der Chinoliniumverbindungen unter Zwischenbildung der n-Alkylchinolone (s. u.) der Pyridinkern gespalten.

4. Bei der Reduction mit Zink und Salzsäure oder durch Ueberleiten der Dämpfe mit Wasserstoff über fein verteiltes Ni bei 160—180°, nimmt der Pyridinkern der Chinoline 4H-Atome auf unter Bildung von Tetrahydrochinolinen; durch energische Reduction entsteht schliesslich Dekahydrochinolin.

Die Zahl der bekannt gewordenen Chinolinderivate ist eine sehr grosse; zum Teil sind sie als Antiseptica, Antipyretica, Farbstoffe u. s. w. von technischer Bedeutung. Es sind im Folgenden nur die wichtigeren Substanzen dieser Gruppe aufgeführt.

Chinolin C_9H_7N, Kp. 239°, D_{20} 1,095, ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch, welche stark antiseptisch wirkt. Es findet sich im Knochenöl und Steinkohlenteer, entsteht aus verschiedenen Alkaloïden, und wird auf synthetischem Wege dargestellt nach der Methode von Skraup durch mehrstündiges Kochen eines Gemenges von Glycerin (120 g), Anilin (38 g), Schwefelsäure (100 g) und Nitrobenzol (24 g) oder Arsensäure (B. **14**, 1002; **27**, 574; **29**, 704). Mit 1 Aeq. der Säuren bildet es krystallinische Salze, von denen das Bichromat $(C_9H_7N)_2H_2Cr_2O_7$, F. 165°, schwer löslich ist. Chinolinbetaïn $C_9H_7N.CH_2.CO.O$, F. 171°; sein HCl-Salz entsteht aus Chinolin und Chloressigsäure (C. 1902 II, 1326; B. **39**, 72). Chinolinacetonylchlorid $C_9H_7N(Cl)CH_2COCH_3$ (C. 1899 I, 117; 1903 I, 402). Durch Reduction des Chinolins entstehen Di-, Tetra-, Hexa- und Dekahydrochinolin (S. 883).

Alkylchinoliniumverbindungen: **Chinolinjodmethylat** $C_9H_7N.JCH_3 + H_2O$, F. 72° (wasserfrei F. 133°), **Chinolinjodaethylat**, F. 159°. Die aus den Alkylchinoliniumjodiden mit Alkalien zunächst entstehenden wasserlöslichen Hydroxyde sind mit Ausnahme der Amido- und Oxychinoliniumbasen gleich den Pyridiniumhydroxyden (S. 849) unbeständig und lagern sich wie diese in die wasserunlöslichen, nichtleitenden α-Oxydihydrochinoline

(Pseudobasen, Chinolanole) um. Auch diese sind meist veränderlich und werden durch Natronlauge durch einen gleichzeitig verlaufenden Oxydations- und Reductionsprocess in n-Alkyl-α-chinolone und n-Alkyltetrahydrochinoline übergeführt; mit alkalischer Ferricyankaliumlösung entstehen dagegen ausschliesslich die n-Alkyl-α-chinolone (A. **282**, 363; B. **36**, 2568). Durch Säuren werden sie in die ursprünglichen Chinoliniumsalze zurückverwandelt:

$$C_6H_4\begin{cases}CH\!=\!=\!CH\\N(CH_3)J:\dot{C}H\end{cases} \underset{HJ}{\overset{NaOH}{\rightleftarrows}} C_6H_4\begin{cases}CH\!-\!-CH\\N(CH_3).\dot{C}H(OH)\end{cases} \overset{O}{\longrightarrow} C_6H_4\begin{cases}CH\!=\!=\!CH\\N(CH_3).\dot{C}O\end{cases}.$$

Die α-Oxydihydrochinoline sind durch eine auffallende Beweglichkeit der Hydroxylgruppe ausgezeichnet; so liefern sie beim Kochen mit Alkoholen die entsprechenden Alkoxyverbindungen (auch als Alkoholate bezeichnet) und reagiren ferner unter Wasseraustritt mit Anilin, Phenylhydrazin, Hydroxylamin und solchen Verbindungen, die eine reaktionsfähige Methylengruppe enthalten (B. **44**, 680; J. pr. Ch. [2] **84**, 219). Man hat aus diesem Grunde für die α-Oxydihydrochinoline auch die offene Formel der o-Alkylamidozimmtaldehyde in Betracht gezogen:

$$C_6H_4\begin{cases}CH\!=\!=\!CH\\N(CH_3).\dot{C}H(OH)\end{cases} \quad \text{oder} \quad C_6H_4\begin{cases}CH\!=\!=\!CH\\NH(CH_3)\ \dot{C}HO\end{cases},$$

unter Annahme einer ähnlichen Ringspaltung, wie sie beim Dinitrophenylpyridiniumchlorid (S. 849) beobachtet worden ist. In einzelnen Fällen ist eine derartige Aufsprengung des Chinolinringes sicher nachgewiesen. So entsteht durch Einwirkung von Benzoylchlorid und Natronlauge auf Chinolin o-Benzoylamidozimmtaldehyd (B. **38**, 3415):

$$C_6H_4\begin{cases}CH\!=\!CH\\N\!=\!=\!\dot{C}H\end{cases} \xrightarrow[+\,NaOH]{C_6H_5COCl} C_6H_4\begin{cases}CH\!=\!CH.CHO\\NHCOC_6H_5\end{cases}.$$

Das α-Phenylchinolinjodmethylat liefert mit Natronlauge ein leicht veränderliches Oxydihydrochinolin, das schon durch den Luftsauerstoff zum o-Methylamidodibenzoylmethan oxydirt wird (B. **44**, 2670):

$$C_6H_4\begin{cases}CH\!=\!=\!CH\\N(CH_3)J:\dot{C}.C_6H_5\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}CH\!=\!=\!CH\\N(CH_3).\dot{C}(OH)C_6H_5\end{cases}(?) \rightarrow C_6H_4\begin{cases}CO\!-\!-\!-CH_2\\NH(CH_3)\ \dot{C}OC_6H_5\end{cases}.$$

Auf der grossen Reactionsfähigkeit der Oxydihydrochinoline, verbunden mit der Condensationsfähigkeit der Methylgruppe in α- und γ-Methylchinolinen (S. 875) beruht wahrscheinlich auch die Bildung der prachtvollen blauen und roten Farbstoffe der *Cyanine*, *Isocyanine* und *Apocyanine*, von denen erstere durch Einwirkung von Alkali auf Gemische von Chinolinjodalkylaten mit Lepidin- und Chinaldinjodalkylaten, letztere durch Behandeln von Chinolinjodalkylaten für sich mit alkoholischer Kalilauge entstehen. Diese Farbstoffe, deren Constitution noch unsicher ist, finden in der Photographie als Sensibilisatoren zur Herstellung orthochromatischer Platten Verwendung (B. **37**, 2821; **41**, 3054; **44**, 690; J. pr. Ch. [2] **73**, 100; **84**, 239).

Mit der Umlagerung der Chinoliniumhydroxyde in Oxydihydrochinoline verwandt sind die folgenden Umwandlungen der Chinolinhalogenalkylate:

a) mit Alkylmagnesiumhaloiden liefern sie n,α-Dialkyldihydrochinoline (B. **42**, 1101):

$$C_6H_4\begin{cases}CH\!=\!=\!CH\\N(CH_3)J.\dot{C}H\end{cases} \xrightarrow{CH_3MgJ} C_6H_4\begin{cases}CH\!=\!=\!CH\\N(CH_3).\dot{C}H.CH_3\end{cases};$$

b) mit Cyankalium entstehen durch Umlagerung der wahrscheinlich zunächst entstehenden Chinoliniumcyanide leicht veränderliche n-Alkyldihydrocinchoninsäurenitrile, die durch Oxydation mit Ferricyankalium in

n-Alkyl-γ-cyan-α-chinolone, durch Behandlung mit Jodlösung in die Jodalkylate der Cinchoninsäurenitrile übergehen (B. **44**, 2058):

$$C_6H_4\begin{cases}CH=\!=\!=CH \\ N(CH_3)J:\dot{C}H\end{cases} \xrightarrow{KCN} C_6H_4\begin{cases}CH(CN)-CH \\ N(CH_3)-\ddot{C}H\end{cases} \xrightarrow{J} C_6H_4\begin{cases}C(CN)=\!=CH \\ N(CH_3)J:\dot{C}H\end{cases}$$

Auffallend erscheint es, dass durch Einwirkung von Benzoylchlorid und Cyankalium n-Benzoyldihydrochinaldinsäurenitril gebildet wird (B. **38**, 1606).

Homologe Chinoline: Von den Methylchinolinen sind alle 7 Isomeren bekannt. Die 4 im Benzolkern methylirten Chinoline, auch Toluchinoline oder Methylbenzchinoline genannt, entstehen nach der Reaction von Skraup aus den 3 Toluidinen: o-**Methylchinolin**, Kp. 248°, p-Kp. 257°, m-Kp. 248°, a-Kp. 250°.

α-**Methylchinolin, Chinaldin** $C_9H_6N(CH_3)$, Kp. 247°, findet sich im Steinkohlenteerchinolin (bis 25 pct.) (B. **16**, 1082); es entsteht nach den verschiedenen S. 870—872 angeführten synthetischen Methoden; ferner durch Reduction von γ-Oxychinaldin (S. 880) und durch Schmelzen von Aethylacetanilid $C_6H_5N(C_2H_5).CO.CH_3$ mit Chlorzink (B. **23**, 1903). Dargestellt wird es nach der Methode von Döbner-Miller durch mehrstündiges Kochen von Anilin mit Paraldehyd und roher Salzsäure (B. **16**, 2465). Salze siehe B. **41**, 2701.

β-**Methylchinolin**, F. 10—14°, Kp. 253°, entsteht durch Erhitzen von o-Amidobenzaldehyd mit Propionaldehyd auf 220° (B. **42**, 1144).

γ-**Methylchinolin, Lepidin**, Kp. 257°, findet sich neben Chinolin im Steinkohlenteer und wird aus Cinchonin durch Destillation mit Kali, sowie auf synthetischen Wegen (vgl. B. **31**, 2153) erhalten.

Mit Chromsäure liefern diese 3 Methylchinoline die entsprechenden Chinolincarbonsäuren (S. 882), mit Chamäleon: Pyridintricarbonsäuren (S. 861).

α,β-**Dimethylchinolin** $C_9H_5(CH_3)_2N$, Kp. 261° (B. **22**, 267); α,γ-**Dimethylchinolin**, Kp. 266°, wird aus Acetylaceton mit Anilin gewonnen. β,γ-**Dimethylchinolin**, F. 65°, Kp. 290°, aus β,γ-Dimethylcarbostyril.

Ueber o- und p-**Toluchinaldine** $CH_3C_6H_3[C_3H_2(CH_3)N]$ vgl. B. **23**, 3483.

α-**Aethylchinolin** $C_9H_6(C_2H_5)N$, Kp. 255—260° und β-**Aethylchinolin**, Kp. 265°, entstehen auch aus Aethylchinoliniumjodid durch Erhitzen auf 250° (analog der Bildung von Alkylpyridinen S. 849); γ-**Aethylchinolin** Kp. 270—275°; γ-**Propylchinolin**, $Kp._{16}$ 159°. Ueber **Trimethylchinoline** s. B. **21**, R. 138. β-**Aethyllepidin** $C_9H_5N[\beta,\gamma](C_2H_5)(CH_3)$ und Derivate s. B. **31**, 2143.

Wie in den α- und γ-Alkylpyridinen (S. 849), so sind auch in den Chinolinen α- und γ-ständige CH_3- oder CH_2R-Gruppen zu Condensationen mit Aldehyden und Phtalsäureanhydrid befähigt.

Formaldehyd giebt mit Chinaldin: **Methylolchinaldin**, *Chinaldinalkin* C_9H_6N-α-CH_2CH_2OH, F. 105°, **Dimethylolchinaldin**, *Chinolinpropandiol* $(C_9H_6N)CH(CH_2OH)_2$, F. 117° und **Trimethylolchinaldin** $(C_9H_6N)C(CH_2OH)_3$, F. 143°; ist aber die β-Stellung substituirt, so nimmt die α-ständige Methylgruppe nur 2 Methylolgruppen auf: β-**Methyldimethylolchinaldin** $C_9H_5N[\beta]CH_3[\alpha]CH(CH_2OH)_2$, F. 107°. Ebenso giebt Lepidin neben **Methylollepidin** $C_9H_6N[\gamma]CH_2CH_2OH$, Oel, nur **Dimethylollepidin** $C_9H_6N[\gamma]CH(CH_2OH)_2$, F. 128°; im α,γ-Dimethylchinolin reagirt zunächst nur die α-ständige CH_3-Gruppe: γ-**Methylmethylol**- und -**dimethylolchinaldin**, F. 98° und 140°; auch Chloral und Phtalsäureanhydrid (s. u.) reagiren mit der α-Methylgruppe (B. **37**, 1322). — Durch H_2O-Abspaltung entsteht aus dem Chinaldinalkin: α-**Vinylchinolin** $(C_9H_6N)CH:CH_2$; aus den Chinolinpropandiolen erhält man durch Reduction mit HJ-Säure: γ- und α-**Isopropylchinolin** (B. **32**, 223).

Mit Benzaldehyd entstehen je nach den Reactionsbedingungen aus Chinaldin und Lepidin: **Benzyliden-chinaldin** und **-lepidin** (C_9H_6N)-α- und -γ-$CH:CHC_6H_5$, F. 100° und 92°, oder **Benzylidendichinaldin-** und **-dilepidin** ($C_9H_6N.CH_2)_2CHC_6H_5$ F. 156° u. Zers. und 218°. Durch Reduction des Benzylidenchinaldins und -lepidins bilden sich Benzylchinaldin und -lepidin F. 30° und 101°, die sich wiederum noch mit 2 bez. 1 Mol. Formaldehyd vereinigen lassen (B. **32**, 3599).

Mit Chloral condensirt sich das Lepidin zu **Lepidinchloral** (C_9H_6N) $CH_2CH(OH)CCl_3$, F. 175°, und besonders glatt das Chinaldin zu **Chinaldinchloral** C_9H_6N-α-$CH_2CH(OH)CCl_3$, F. 144°, das mit Alkali: α-Chinolylmilchsäure ($C_9H_6N)CH_2CH(OH)COOH$ und α-Chinolylacrylsäure ($C_9H_6N)CH:CHCOOH$ giebt; die Chinolylmilchsäure liefert mit conc. SO_4H_2: Chinolylacetaldehyd ($C_9H_6N)CH_2CHO$, F. 104°, und durch Oxydation: α-Chinolylessigsäure ($C_9H_6N)CH_2COOH$, F. 275°. Aus Chlorallepidin mit Alkali entsteht **Chinolyl-γ-acrylsäure,** F. 250—255° u. Zers., welche durch Reduction mit HJ-Säure und Phosphor **Chinolyl-γ-propionsäure,** F. 203°, giebt (B. **37**, 1337).

Beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid auf 220° bildet Chinaldin einen gelben Farbstoff: **Chinophtalon** $(C_9H_6N)CH\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_4$, F. 241°; bei niederer Temperatur entsteht das isomere **Chinaldylidenphtalid,** *Isochinophtalon* (C_9H_6N) $CH:\overline{C.C_6H_4COO}$, F. 187°, das beim Erhitzen auf 250° oder durch Behandeln mit Natriumaethylat in das Chinophtalon übergeht (B. **37**, 3006); vgl. die Umwandlung von Benzylidenphtalid in Phenyldiketohydrinden (S. 593). Chinophtalonsulfosäure ist das *Chinolingelb*, ein Seiden- und Wollfarbstoff. Chinaldin und Phtalaldehydsäure s. B. **29**, 187.

Mit Oxalester und Kaliumaethylat condensiren sich Chinaldin und Lepidin zu dem gelbgefärbten **Chinaldinoxalester** und **Lepidinoxalester** ($C_9H_6N)CH:C(OH)$ $CO_2C_2H_5$, F. 131° und 195°, die sich in Alkalien gelb, in Säuren dagegen, wahrscheinlich unter Umlagerung in die Ketoform, farblos lösen (B. **42**, 1140).

α-**Phenylchinolin** $C_9H_6(C_6H_5)N$, F. 84°, Kp. 363°, aus Anilin und Zimmtaldehyd beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200°, wird durch MnO_4K zu Benzoylanthranilsäure oxydirt. Ueber die Aufspaltung seines Jodmethylats zum o-Methylamidodibenzoylmethan s. S. 874.

β-**Phenylchinolin,** F. 52° (B. **16**, 1836).

γ-**Phenylchinolin,** F. 61°, aus seiner α-Carbonsäure erhalten (s. u.), steht in naher Beziehung zu einigen Umwandlungsproducten der Chinaalkaloïde (S. 920) (B. **20**, 622). Ueber **γ-Chinolinphenole** s. B. **27**, 907. **Nitrophenylchinolin** $NO_2C_6H_4C_9H_6N$, F. 159°, aus Isodiazonitrobenzol und Chinolin (B. **29**, 168). **γ-Phenyl-α-methylchinolin, γ-Phenylchinaldin** $C_9H_5(C_6H_5)(CH_3)N$, F. 99°, entsteht auch durch Condensation von Benzoylaceton mit Anilin (B. **20**, 1771), giebt durch Oxydation seines *Phtalons* $C_9H_5N(C_6H_5)CH:(C_2O_2C_6H_4)$ mit Chromsäure **γ-Phenylchinolin-α-carbonsäure,** welche unter CO_2-Abgabe γ-Phenylchinolin bildet. **α-Phenyl-γ-methylchinolin,** F. 65°, (B. **19**, 1036), wird auch aus Flavenol (s. u.) durch Destillation mit Zinkstaub erhalten; sein p-Amidoderivat, das sog. p-**Flavanilin,** *α-Amidophenyl-γ-methylchinolin* $C_9H_5(CH_3)(C_6H_4NH_2)N$ (B. **19**, 1038), dessen einsäurige gelb gefärbte Salze früher als *Farbstoffe* Anwendung fanden (B. **15**, 1500), entsteht durch Condensation von o-Amidoacetophenon mit p-Amidoacetophenon. Salpetrige Säure verwandelt das Flavanilin in **Flavenol,** *α,p-Phenol-γ-methylchinolin* $C_9H_5(CH_3)(C_6H_4OH)N$. Ueber o-**Flavanilin** siehe B. **32**, 3231.

Verschiedene isomere **Dichinoline** $(C_9H_6N)_2$ sind durch Kochen von Chinolin mit Natrium, aus Jodchinolinen mit Kupferbronze, ferner durch

Leiten seiner Dämpfe durch glühende Röhren, schliesslich aus Benzidin und anderen Diamidodiphenylen nach der Skraup'schen Chinolinsynthese und aus Chinolylacetaldehyd mit o-Amidobenzaldehyd nach Methode 2 (S. 870) erhalten worden (M. **8**, 121; B. **17**, 1965; **29**, 634; **38**, 762; A. **287**, 38 u. a. m.).

Dichinolylchinolin $C_9H_6N.C_9H_5N.C_9H_6N$, F. 151°, wird aus γ-Acetacetylchinolin $(C_9H_6N)COCH_2COCH_3$ (S. 881) mit 2. Mol. o-Amidobenzaldehyd erhalten (B. **29**, R. 845).

Trichinolylmethan $CH(C_9H_6N)_3$, F. 202°, entsteht aus Pararosanilin (S. 561) nach der Reaction von Skraup (B. **24**, 1606, 2267). Ueber die Auffassung von *Aldehydgrün* als Chinolinabkömmling vgl. S. 564.

Halogen-, Sulfo-, Nitroderivate der Chinoline. Halogen-, Nitro- oder Sulfoderivate des Chinolins, welche die Substituenten im Benzolkern haben, werden nach den allgemeinen, beim Benzol und Naphtalin besprochenen Methoden der Einführung solcher Gruppen gewonnen: oder aber man unterwirft die entsprechenden substituirten Benzolderivate den S. 870 angeführten Chinolinsynthesen; Nitrirung des Chinolins s. B. **41**, 1735. Schwieriger ist es, Halogen-, Nitro- oder Sulfogruppen in den Pyridinkern des Chinolins einzuführen. Py-Chlorderivate des Chinolins werden vorzugsweise durch Einwirkung von PCl_5 auf Py-Oxychinoline gewonnen; α-Chlorchinoline entstehen, ähnlich wie in der Pyridinreihe, auch aus n-Alkyl-α-chinolonen mit Phosphorchloriden (B. **32**, 1297; **35**, 3678). Bemerkenswert ist die Beweglichkeit der in α- oder γ-Stellung befindlichen Halogenatome im Chinolin, welche leicht durch OH, NHR und dergl. ersetzt werden können (vgl. Halogenpyridine S. 853).

α-Chlorchinolin C_9H_6ClN, F. 38°, Kp. 267°, aus Carbostyril, n-Methyl- oder n-Aethylchinolon und PCl_5 (B. **15**, 333; **31**, 611). **β-Chlorchinolin,** Kp. 255°, aus Chinolin und Chlorschwefel neben einer Verb. $(C_9H_5N)_2S_2$, dem sog. **Thiochinanthren** und Trichlorchinolin (B. **29**, 2456; J. pr. Ch. [2] **66**, 209). **α-Bromchinolin,** F. 49° (J. pr. Ch. [2] **41**, 41). **β-Bromchinolin,** F. 13°, Kp. 276°, durch Einwirkung von Bromschwefel auf Chinolin oder durch Erhitzen von Chinolinchlorhydrat mit Brom (B. **27**, R. 732; **25**, R. 422; **29**, 2459). **γ-Chlorchinolin,** F. 34°, aus Kynurin mit PCl_5 (S. 880), sowie aus γ-Amidochinolin durch Diazotiren in Salzsäure; ähnlich wird auch **γ-Jodchinolin,** F. 100°, aus γ-Amidochinolin erhalten (J. pr. Ch. [2] **56**, 193). **γ-Bromchinolin,** F. 30°, aus Kynurin mit PBr_5 (B. **27**, R. 732; J. pr. Ch. [2] **56**, 192). **α-Jodchinolinjodmethylat** $C_9H_6JN.JCH_3$, F. 212°, entsteht aus α-Chlorchinolin mit Jodmethyl (A. **282**, 376). **α-Methyl-β-chlorchinolin** F. 72°, aus Methylketol, CCl_3H und Natriumalkoholat (B. **21**, 1942). **α,β-Dichlorchinolin,** F. 105°, aus Hydrocarbostyril mit PCl_5. **α,β,γ-Trichlorchinolin** $C_9H_4Cl_3N$, F. 107°, aus Malonanilsäure mit PCl_5 (B. **17**, 737) (S. 872).

Amidochinoline: Im Benzolkern amidirte Chinoline entstehen durch Reduction der betreffenden Nitrochinoline; Py-α- und γ-Amidochinolinderivate werden durch Erhitzen von α- oder γ-Chlor- oder -Bromchinolinen mit Ammoniak oder Aminen gewonnen; α-Amidochinoline erhält man auch durch Synthese aus o-Amidozimmtsäurenitrilen (B. **32**, 3399):

$$C_6H_4\begin{cases}CH{:}CH.CN\\NH_2\end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}CH{:}CH\\N\quad\dot{C}NH_2\end{cases};$$

vgl. auch die Bildung des sog. Chindolins $C_6H_4\begin{cases}CH{:}\dot{C}-C_6H_4\\N{=}\dot{C}-\dot{N}H\end{cases}$ durch Reduction von o,o'-Dinitrocyandibenzyl $NO_2C_6H_4CH_2CH(CN)C_6H_4NO_2$ (S. 895).

α-Amidochinolin $(C_9H_6N)NH_2$, F. 120° (corr.), aus Zimmtsäurenitril mit Na-aethylat (s. o.), aus α-Chlorchinolin beim Erhitzen mit Ammoniak

und Ammoniumcarbonat auf 200° (neben Carbostyril), sowie durch reducirende Spaltung des α-Phenylhydrazidochinolins oder des Hydrazochinolins (s. u.) (J. pr. Ch. [2] **56**, 204; B. **31**, 1297), wird durch conc. Alkalien in NH_3 und Carbostyril hydrolysirt; Jodmethylat, F. 247°, wird auch aus α-Jodchinolinjodmethylat mit NH_3 gewonnen (A. **282**, 380). **α-Anilidochinolin** $(C_9H_6N).NHC_6H_5$, F. 98° aus α-Chlorchinolin und Anilin bei 200°.

α-Amido-β-phenylchinolin $(C_9H_5N)(NH_2)(C_6H_5)$, F. 156° (corr.), wird aus α-Phenyl-o-nitrozimmtsäurenitril bei der Reduction, sowie durch Condensation von o-Acetamidobenzaldehyd mit Benzylcyanid erhalten.

β-Amidochinolin $(C_9H_6N)NH_2$, dimorph F. 84° und 94°, aus β-Chinolincarbonsäureamid mit NaOBr (C. 1910 I, 2102). **β-Amidochinaldin**, F. 160°, entsteht durch Beckmann'sche Umlagerung aus dem Oxim des β-Acetylchinaldins (B. **40**, 3425).

γ-Amidochinolin $(C_9H_6N)NH_2 + H_2O$, F. 70° (wasserfrei 154°), entsteht aus Cinchoninsäureamid mit Brom und Alkali (J. pr. Ch. [2] **56**, 181). **γ-Amidochinaldin** $C_9H_5(CH_3)N(NH_2)$, F. 270° (B. **21**, 1980). p-**Methoxy-γ-amidochinolin** $C_9H_5(OCH_3)N(NH_2)$, F. 120°, aus dem Chininsäureamid mit KOBr (B. **29**, R. 674).

Chinolylhydrazine erhält man aus den α- und aus den γ-Chlorchinolinen durch Erhitzen mit Hydrazin oder Phenylhydrazinen (B. **24**, 2817; **33**, 1885): **α-Chinolylhydrazin** $(C_9H_6N).NH.NH_2$, F. 135°, erweist sich bei gewissen Reactionen als Hydrazidin, indem es mit Ameisensäure sog. Naphtriazol (1), F. 175°, mit salpetriger Säure Naphtetrazol (2), F. 157°, liefert (vgl. S. 859):

$$\begin{array}{l}CH{:}CH.C{=}N{-}\\ C_6H_4{-}N{-}CH\end{array}\!\!>N \xleftarrow{(1)} \begin{array}{l}CH{:}CH.C{:}NNH_2\\ C_6H_4{-}NH\end{array} \xrightarrow{(2)} \begin{array}{l}CH{:}CH.C{=}N\\ C_6H_4{-}N{-}N\end{array}\!\!>N.$$

Das Naphtetrazol wird durch Oxydation mit MnO_4K quantitativ in *Tetrazol* übergeführt (B. **33**, 1890).

α-Lepidylhydrazin $[C_9H_5(CH_3)N]NHNH_2$, F. 146°. **γ-Chinaldylhydrazin**, F. 118°. **α-Hydrazochinolin** $(C_9H_6N)NH.NH(C_9H_6N)$, F. 229, und **α-Hydrazolepidin**, F. 265°, entstehen neben den Hydrazinen beim Erhitzen der α-Chlorchinoline mit Hydrazinhydrat; sie geben durch Oxydation **α-Azochinolin und -lepidin**, F. 230° und 235°, durch Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure α-Amidochinolin und -lepidin. **α-Phenylhydrazidochinolin** $(C_9H_6N)NHNHC_6H_5$, F. 191°, giebt durch Oxydation **Phenylazochinolin**, F. 93° (B. **24**, 2817).

Oxychinoline: Die Oxychinoline zeigen den Character von Basen und Phenolen. Im Benzolkern hydroxylirte Chinoline, auch Chinophenole oder Oxybenzchinoline genannt, entstehen nach den synthetischen Methoden von Skraup und Döbner-Miller aus Amidophenolen, ferner durch Umwandlung der Bz-Nitrochinoline oder durch Schmelzen der Chinolinsulfosäuren mit Kali; in die entstehenden Oxychinoline kann man dann durch Kalischmelze weitere Hydroxylgruppen einführen (B. **28**, R. 912): 1-**Oxychinolin** $C_6H_3(OH){:}(C_3H_3N)$, F. 75°, Kp. 266°, aus 1-Chinolinsulfosäure (B. **16**, 712); von ihm ausgehend gewinnt man 1-**Aethoxy**-4-**acetamidochinolin, Analgen** $C_6H_2(OC_2H_5)(NH.COCH_3){:}(C_3H_3N)$, F. 155°, das als schmerzstillendes Mittel empfohlen wird. p-**Oxychinolin**, F. 194°, entsteht auch aus Xanthochinsäure (S. 882) durch CO_2-Abspaltung; die Jodalkylate des p-Oxychinolins geben beständige Chinoliniumhydroxyde (vgl. S. 873), während sich die p-Alkoxychinoline hierin wie die anderen Chinolinderivate verhalten (B. **36**, 456, 1169). Eine m-**Jod-o-oxychinolin-a-sulfosäure** $C_6H(OH)J(SO_3H){:}(C_3H_3N)$ ist das als Jodoformersatz gebrauchte **Loretin** (J. pr. Ch. [2] **55**, 457).

Die Bz-Oxychinoline werden durch Behandlung mit Chlor in Eisessig nach der Zincke'schen Methode ähnlich den Naphtolen (S. 637) in gechlorte Chinolinchinone übergeführt, die, wie die Naphtalinderivate in Indene, durch weitere Umformung in sog. **Pyrindenderivate**, Abkömmlinge eines condensirten Pyridin- und Indenrings, übergehen. So entsteht aus p-Oxychinolin mit Chlor durch verschiedene Umwandlungen der primären Einwirkungsproducte **Dichlortriketotetrahydrochinolin** (1). Dieses giebt beim Kochen mit Wasser **β-Chlor-α-oxypyrindon** (2), aus dem durch Ringspaltung **Dichloracetopicolinsäure** (3) gewonnen wird (A. **290**, 321):

$$(1)\ C_5H_3N\Big\langle{CO-CO \atop CO-CCl_2} \longrightarrow (2)\ C_5H_3N\Big\langle{C(OH) \atop CO}\Big\rangle CCl \longrightarrow (3)\ C_5H_3N\Big\langle{COCHCl_2 \atop COOH}.$$

Pyrindenderivate sind auch durch Synthesen dargestellt worden: **Diketopyrhydrindencarbonsäureester** $C_5H_3N\left\{{[\alpha]CO \atop [\beta]CO}\right\rangle CHCO_2CH_3$, aus Chinolinsäureester mit Essigester und Natrium (B. **35**, 1411). **β-Phenyldiketopyrhydrinden** $C_5H_3N\left\{{[\beta]CO \atop [\gamma]CO}\right\rangle CHC_6H_5$, durch Umlagerung aus dem Benzylidencinchomeronid $\overline{OCOC_5H_3NC}:CHC_6H_5$, dem Condensationsproduct von Cinchomeronsäureanhydrid (S. 860) mit Phenylessigsäure (B. **37**, 2137). **α,γ-Diphenylpyrhydrinden**, aus dem Diketon, welches durch Addition von Cyclopentanon an Benzalacetophenon entsteht, durch Behandlung mit Hydroxylamin (B. **35**, 3973):

$$CH_2\Big\langle{CH_2.CH.CH(C_6H_5).CH_2 \atop CH_2.CO \qquad\qquad COC_6H_5} \xrightarrow{NH_2OH} CH_2\Big\langle{CH_2C=C(C_6H_5)-CH \atop CH_2C=N-CC_6H_5}.$$

Die im Pyridinkern hydroxylirten Chinoline sind schwächere Basen und Phenole als die Bz-Oxychinoline. Aehnlich wie bei den Oxypyridinen (oder Pyridonen S. 854) bleibt es unentschieden, ob den Oxychinolinen der α- und γ-Stellung, die Hydroxyl- oder Ketoform zukommt; dagegen existiren Aether beider Formen, z. B. des Carbostyrils und Pseudocarbostyrils:

$$C_6H_4\Big\langle{CH=CH \atop N=COR} \text{ und } C_6H_4\Big\langle{CH=CH \atop NR-CO},\ C_6H_4\Big\langle{C(OR):CH \atop N=CH} \text{ und } C_6H_4\Big\langle{CO-CH \atop NR-CH}.$$

Synthesen von Py-Oxychinolinen s. S. 872.

α-Oxychinolin, Carbostyril $C_9H_7ON(+H_2O)$, F. 199°, das Lactim oder Lactam der o-Amidozimmtsäure (S. 407), wird aus o-Nitrozimmtsäure durch Reduction gewonnen (B. **14**, 1916). Es entsteht ferner aus o-Acetamidobenzaldehyd $C_6H_4\Big\langle{CHOCH_3 \atop NH-CO}$ mit Natronlauge (C. 1900 II, 427), aus α-Chlorchinolin beim Erhitzen mit Wasser oder aus Chinolin beim Erwärmen mit Chlorkalklösung (B. **21**, 619). Seine Salze mit Alkalien und Säuren werden schon durch Wasser zersetzt. Durch MnO_4K wird es zu Oxalylanthranilsäure $C_6H_4\Big\langle{COOH \atop NH.CO.CO_2H}$ oxydirt, durch Na und Alkohol zu Tetrahydrochinolin reducirt.

Carbostyrilmethylaether, Kp. 247°, -aethylaether, Kp. 256°, oder α-Methoxy- und α-Aethoxychinolin sind Oele, die durch Einwirkung von Jodalkyl auf das Na- oder Ag-Salz des Carbostyrils, aus α-Chlorchinolin mit Na-alkoholaten und auch aus den o-Amidozimmtsäureestern mit alkoh. $ZnCl_2$ entstehen. Pseudocarbostyril-methylaether, F. 71°, Aethylaether, F. 54°, oder n-Methyl- und n-Aethyl-α-chinolon entstehen aus

Jodalkyl mit freiem Carbostyril, ferner aus Methyl- und Aethylchinolinium-jodid durch Natronlauge und Ferricyankali (vgl. S. 874). Das n-Methyl-chinolon entsteht auch durch Erhitzen von Aethoxychinolin mit Jodmethyl (B. **30**, 930); mit P_2S_5 liefert es n-Methylthiochinolon $C_9H_6SN(CH_3)$, F. 118° (B. **33**, 3358).

1-**Nitrocarbostyril** $C_9H_6(NO_2)ON$, F. 168°, entsteht aus Nitrocumarin (S. 411) mit alkohol. NH_3; weitere isomere Nitrocarbostyrile vgl. J. pr. Ch. [2] **64**, 85; **68**, 100. 3-**Oxycarbostyril**, F. über 300°, durch Condensation der o-Amido-m-cumarsäure (S. 412), welche durch electrolytische Reduction der o-Nitrozimmtsäure gewonnen wird.

β-Oxychinolin $(C_9H_6N)OH$, 198°, aus diazotirtem β-Amidochinolin (C. 1910 I, 2103). **β-Oxychinaldin** $C_9H_5(CH_3)N[\beta]OH$ ist durch Condensation von o-Amidobenzaldehyd und Chloraceton mittelst Natronlauge dargestellt worden (B. **35**, 2554).

γ-Methyl-α-oxychinolin, γ-Methylcarbostyril oder **α-Lepidon** $C_9H_6(CH_3)ON$, F. 223°, Kp.$_{17}$ 270°, aus Acetessigesteranilid (S. 872), sein Lactimaether α-Methoxy-γ-methylchinolin, Kp. 276°, entsteht aus α-Chlorlepidin mit $NaOCH_3$; der Lactamaether: n-Methyllepidon, F. 131°, aus Acetessigester und Methylanilin (S. 872), sowie aus Aethoxylepidin durch Erhitzen mit Jodmethyl (B. **30**, 931). Bz-**Amidolepidon**, F. 270°, aus m-Phenylendiamin und Acetessigester (B. **31**, 798). **Dilepidon** $[C_9H_5(CH_3)ON]_2$ entsteht aus Benzidin und Acetessigester (M. **19**, 690).

γ-Oxychinolin, Kynurin, $C_9H_7ON(+3H_2O)$, F. 201°, entsteht auch durch Erhitzen von Kynurensäure (S. 882), ferner durch Oxydation von Cinchonin oder Cinchoninsäure (B. **22**, R. 758); giebt mit PCl_5 γ-Chlorchinaldin (S. 877) aus dem mit Natriummethylat γ-Methoxychinolin, F. 31°, Kp. 245° erhalten wird; letzteres, das auch aus Kynurin und Diazomethan entsteht, lagert sich beim Erhitzen auf 300—310° in das n-Methyl-γ-chinolon F. 143°, um (M. **27**, 255).

γ-Oxy-α-methylchinolin, γ-Oxychinaldin, γ-Chinaldon $C_9H_6(CH_3)ON$ $(+2H_2O)$, F. 231°, aus Anilacetessigester (S. 872) giebt ebenfalls 2 isomere Aether: das γ-Methoxychinaldin, Kp. 298°, und das n-Methyl-chinaldon, F. 175° (B. **22**, 78); beide Aether geben mit Jodmethyl das gleiche Jodmethylat $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(OCH_3)=CH\\ N(JCH_3)=\dot{C}.CH_3\end{matrix}\right.$, das durch Erhitzen oder durch Behandlung mit Alkalien n-Methylchinaldon liefert (B. **30**, 922); vgl. das ähnliche Verhalten der Antipyrine, Pyridone etc. (S. 780 und 854).

Die beiden Isomeren: Chinaldon und Lepidon, entstehen ferner neben einander aus o-Acetamidoacetophenon mit Natronlauge:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.CH\\ NH.\ddot{C}CH_3\end{matrix}\right. \leftarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COCH_3\\ NHCOCH_3\end{matrix}\right. \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CH_3):CH\\ NH-\!\!-\dot{C}O\end{matrix}\right.;$$

ähnlich reagiren o-Propion- und o-Butyramidoacetophenon; o-Acetamido-benzophenon giebt α-**Oxy-γ-phenylchinolin**, F. 259°.

p,**γ-Dioxychinolin** $C_9H_7O_2N$, entsteht durch Verseifung des p-Methoxy-kynurins, welches aus p-Methoxy-γ-amidochinolin mit salpetriger Säure erhalten wird (B. **29**, R. 675).

α,γ-Dioxychinolin, *γ-Oxycarbostyril* $C_9H_7O_2N$, sublimirend, entsteht aus γ-Bromcarbostyril mit Kali, aus o-Amidophenylpropiolsäure durch Erwärmen mit SO_4H_2 (S. 415), sowie durch Condensation von Anthranilsäureester und Essigester mit Natrium (B. **32**, 3570) oder aus o-Acetanthranilsäureester mittelst Natrium (C. 1900 I, 427; 1901 I, 236). Mit Diazoniumsalzen vereinigt es sich zu echten Azofarbstoffen (C. 1906 I, 109). Durch Reduction

seines β-Nitrosoderivates entsteht α,β,γ-**Trioxychinolin** $C_9H_7O_3N$, welches durch Eisenchlorid zu Chinisatinsäure (S. 381) und **Chinisatin** oder **Triketotetrahydrochinolin** oxydirt wird (B. **17**, 985).

Thiochinolin $(C_9H_6N)SH$, F. 175°, und p-**Methylthiochinolin**, F. 210°, aus α-Chlorchinolin und α-Chlortoluchinolin mit KSH (B. **32**, 1305); n-Methylthiochinolin aus Methylcarbostyril s. S. 880.

Chinolinaldehyde und **Chinolinketone:** o-**Chinolinaldehyd** $CHO.C_6H_3[C_3H_3N]$, F. 95°, s. B. **38**, 1280. α-**Chinolinaldehyd** $C_9H_6(CHO)N$, F. 71°, entsteht aus α-Chinolylacrylsäure (S. 876) mit MnO_4K; sein Oxim, F. 189°, aus o-Amidobenzaldehyd mit Isonitrosoaceton nach Methode 2 (S. 870; J. pr. Ch. [2] **66**, 264). Ein **Nitro-γ-chinolinaldehyd** $(NO_2)C_9H_5(CHO)N$, F. 175°, wird aus Nitrodibromlepidin $(NO_2)C_9H_5(CHBr_2)N$ mit Bleiacetat erhalten (B. **31**, 2368).

Py-Chinolinketone entstehen nach der synthetischen Bildungsweise 2 S. 870 aus o-Amidobenzaldehyd mit β-Diketonen: β-**Acetylchinaldin** $C_9H_5(CH_3)(COCH_3)N$, F. 57,5° (B. **25**, 1756); β-**Benzoylchinaldin** $C_9H_5(CH_3)COC_6H_5N$, F. 62° (B. **42**, 715). β-**Acetylcarbostyril** $C_9H_6(COCH_3)ON$, F. 232°, aus o-Amidobenzaldehyd und Acetessigester (B. **16**, 1838). α-**Benzoylchinolin** $(C_9H_6N)COC_6H_5$, F. 111° aus Chinaldinsäurechlorid mit C_6H_6 und $AlCl_3$ (B. **41**, 2001). γ-**Acetacetylchinolin** $C_9H_7N(COCH_2COCH_3)$, F. 65°, Kp.$_{17}$ 206°, entsteht aus Cinchoninsäureester (s. u.), Aceton und Natriumaethylat, condensirt sich mit Phenylhydrazin zu *Phenylchinolylmethylpyrazol*, F. 120°, mit 2 Mol. o-Amidobenzaldehyd zu *Dichinolylchinolin* (S. 877; B. **29**, R. 845).

Chinolincarbonsäuren: Die Chinolincarbonsäuren zeigen den Character von Amidosäuren; im Benzolkern substituirte Carbonsäuren werden nach den synthetischen Methoden aus den Amidobenzoësäuren (vgl. B. **28**, 2809), ferner durch Oxydation von Bz-Alkylchinolinen mit Chromsäure erhalten. Ebenso entstehen die Py-Chinolincarbonsäuren aus den Py-Alkylchinolinen mit Chromsäuremischung, dabei werden am leichtesten Alkylgruppen in γ-Stellung oxydirt, schwerer in β- und am schwierigsten in α-Stellung befindliche Alkylreste (B. **23**, 2254) (S. 873); Methylgruppen in α-Stellung kann man jedoch durch vorherige Condensation mit Formaldehyd (S. 875) leichter oxydirbar machen. Beim Erhitzen werden die Carboxylgruppen unter Bildung der betr. Chinoline abgespalten; Säuren, welche Carboxyl in der α-Stellung haben, werden durch Eisenvitriol rotgelb gefärbt.

o-**Chinolincarbonsäure** $C_9H_6N(COOH)$, F. 187°, m-Säure, F. 248°, p-Säure, F. 291°, a-Säure, F. 360° (A. **237**, 325; B. **19**, R. 443, 548; **43**, 3026).

Chinaldinsäure, α-**Chinolincarbonsäure** $(+2H_2O)$, F. 156° u. Zers., aus Chinaldin oder besser den Condensationsproducten von Chinaldin mit Formaldehyd (S. 875) dargestellt (B. **39**, 2329), wird durch Erhitzen mit Essig- oder Benzoësäureanhydrid unter CO_2-Abspaltung in einen roten, sehr lichtempfindlichen Farbstoff verwandelt (B. **38**, 2127). Chinaldinsäurechlorid, F. 97° (B. **39**, 2330).

β-**Chinolincarbonsäure,** F. 273°, entsteht auch aus Acridinsäure (s. u.) (B. **18**, 1640).

Cinchoninsäure, γ-**Chinolincarbonsäure** krystallisirt mit 1 oder 2 Mol. H_2O, F. 254°, ist zuerst durch Oxydation von Cinchonin mit MnO_4K oder NO_3H erhalten worden, synthetisch ist sie durch Condensation von Isatinsäure, Acetaldoxim und Natronlauge dargestellt worden (J. pr. Ch. [2] **66**, 263). Chlorid, F. 170° (C. 1901 I, 1052). Ihr Nitril, F. 95°, entsteht aus dem n-Methyldihydrocinchoninsäurenitril, dem Umsetzungsproduct von Chinolinjodmethylat mit KCN (S. 873), durch Oxydation mit alkohol. Jod-

lösung und Spaltung des entstehenden Cinchoninsäurenitril-jodmethylats durch Erhitzen (B. **44**, 2058). Die Säure giebt leicht Chinolin: durch MnO_4K wird sie zu α,β,γ-Pyridintricarbonsäure oxydirt. Durch Salpeterschwefelsäure wird die Cinchoninsäure nitrirt zu ana-**Nitrocinchoninsäure**, welche mittelst Schwefelammon zu ana-**Amidocinchoninsäure** reducirt wird. Diese Säure liefert leicht ein dem peri-Naphtostyril (S. 649) analoges Anhydrid $C_9H_5N\begin{cases}[4]NH\\ [\gamma]CO\end{cases}$, F. 255° (B. **32**, 717).

Alkylcinchoninsäuren entstehen durch Condensation von Aldehyden mit Brenztraubensäure und Anilinen (B. **22**, R. 23; **42**, 4072; A. **281**, 1) (S. 871); ferner aus Isatinsäure $C_6H_4\langle{}^{COCOOH}_{NH_2}$ nach Methode 2 (S. 870) (J. pr. Ch. [2] **56**, 283; **57**, 467; **66**, 263).

α-**Methylcinchoninsäure**, *Aniluvitoninsäure* $C_9H_5(CH_3)(COOH)N(+H_2O)$, F. 242°, entsteht auch aus Brenztraubensäure und Anilin (B. **20**, 1769) (vgl. S. 100) und aus Isatinsäure mit Aceton. α-**Phenylcinchoninsäure**, F. 209°, aus Anilin, Benzaldehyd und Brenztraubensäure oder Isatinsäure und Acetophenon, wird unter dem Namen **Atophan** als Antineuralgicum und **Mittel** gegen Gicht empfohlen. β-**Methyl-** und β-**Phenylcinchoninsäure**, F. 254° und 273°, aus Isatinsäure mit Propionaldoxim bez. Phenylacetaldoxim (B. **39**, 982; **40**, 1088). α,β-**Diphenyl-** und **Dimethylcinchoninsäure**, F. 295° und 316° u. Zers. (J. pr. Ch. [2] **56**, 283).

α-**Methylchinolin-β-carbonsäure**, *Chinaldin-β-carbonsäure*, F. 234° u. Zers., entsteht aus o-Amidobenzaldehyd mit Acetessigester (vgl. S. 870) (J. pr. Ch. [2] **56**, 373).

γ-**Methylchinolin-α-carbonsäure**, *Lepidin-α-carbonsäure*, F. 153—154° aus γ-Methylmethylolchinaldin (S. 875) durch Oxydation unter CO_2-Abspaltung (B. **37**, 1322).

Acridinsäure, α,β-**Chinolindicarbonsäure** $C_9H_5N(COOH)_2$ krystallisirt mit 1 oder $2H_2O$, Zsp. 120—130°, entsteht durch Oxydation von Acridin (S. 897) mit MnO_4K, ähnlich wie aus Chinolin α,β-Pyridindicarbonsäure.

α,γ-**Chinolindicarbonsäure**, F. 246° u. Zers., entsteht aus α-Cinnamenylcinchoninsäure (B. **22**, 3009) durch Oxydation mit MnO_4K, sowie aus Isatinsäure mit Brenztraubensäure (J. pr. Ch. [2] **56**, 308).

Chinaldin-β,γ-dicarbonsäure $C_9H_4(CH_3)N(COOH)_2$ aus Isatinsäure und Acetessigester; ebenso entstehen: α-**Phenyl-β,γ-chinolindicarbonsäure** $C_9H_4(C_6H_5)N(COOH)_2$ mit Benzoylessigester, **Chinaldin-β,γ-essigcarbonsäure** $C_9H_4(CH_3)N(CH_2COOH)(COOH)$ mit Lävulinsäure u. a. m. (J. pr. Ch. [2] **57**, 467).

Oxychinolincarbonsäuren: α-**Oxychinolin-β-carbonsäure** $C_9H_5(OH)(COOH)N$, F. über 320° u. Zers., aus o-Amidobenzaldehyd und Malonsäure (S. 870). α-**Oxychinolin-γ-carbonsäure**, F. über 310° u. Zers., wird durch Schmelzen von Cinchoninsäure mit Kali (vgl. Oxychinolinsäure S. 861) und durch innere Condensation von n-Acetylisatinsäure $C_6H_4\langle{}^{COCOOH}_{NHCOCH_3}$ erhalten (C. 1900 I, 427); beide Säuren zerfallen beim Erhitzen ihrer Silbersalze in CO_2 und Carbostyril. γ-**Oxychinolin-β-carbonsäure**, **Kynurensäure** $(+H_2O)$, F. 257°, findet sich im Hundeharn bei Fleischfütterung, durch Umwandlung des primären Eiweissspaltungsproductes Tryptophan (S. 748) (Z. physiol. Ch. **43**, 325), synthetisch ist sie aus o-Formylaminophenylpropiolsäureester durch Kochen mit Natronlauge dargestellt worden (B. **34**, 2703); zerfällt beim Schmelzen mit Kali in CO_2 und Kynurin oder γ-Oxychinolin (S. 880); durch Oxydation liefert sie Kynursäure oder Oxalylanthranilsäure (S. 297).

p-**Oxychinolin-γ-carbonsäure**, **Xanthochinsäure** $C_9H_5(OH)(COOH)N(+H_2O)$, F. 320° u. Zers., entsteht aus p-Sulfocinchoninsäure beim Schmelzen

mit Kali. Ihr Methylphenolaether ist die **Chininsäure** $C_9H_5(OCH_3)(COOH)N$, F. 280°, welche aus Chinin und Chinidin durch Oxydation mit Chromsäuremischung entsteht.

γ-Oxychinaldin-β-carbonsäure $C_9H_5(CH_3)ON(COOH)$, F. 245° u. Zers., entsteht durch Condensation von Anthranilsäure mit Acetessigester (B. **27**, 1396).

α-Oxychinolin-γ-essigsäure $(C_9H_6ON)CH_2COOH$, F. 206° u. Zers., wird durch Condensation von Acetondicarbonsäureanilid mittelst Schwefelsäure erhalten; ähnlich entsteht Bz-**Amido-α-oxychinolin-γ-essigsäure** (B. **33**, 3439).

Hydrochinoline.

Dihydrochinoline sind bisher nur in bimolecularer oder polymolecularer Form bei der Reduction der Chinoline mittelst Zinkstaub und Salzsäure neben den Tetrahydrochinolinen erhalten werden (B. **44**, 2106). Sie sind in dieser Form nicht weiter zu Tetrahydrochinolinen reducirbar, gehen jedoch durch Oxydation mit HgO, CrO_3 etc. leicht wieder in die entsprechenden Chinoline über. **Dihydrochinaldin** $[C_9H_8N(CH_3)]_2$ F. 178°, **o-Toludihydrochinolin**, F. 144°, **o-Toludihydrochinaldin**, F. 217°.

n,α-Dialkyl- und n,α,α-Trialkyl-Δ,β-dihydrochinoline entstehen durch Einwirkung von Alkylmagnesiumhaloïden auf die Chinolinjodalkylate (S. 874). Sie sind monomolecular und werden durch Zinn und Salzsäure zu Tetrahydrochinolinen reducirt (B. **42**, 1101). **n-Methyl-α-Methyl-** und **-α-Aethyldihydrochinolin**, Kp. 258° und 266°; **n-Methyl-α-phenyldihydrochinolin**, F. 90°, liefert mit MnO_4K n-Methylbenzoyl-anthranilsäure; **n,α-Dimethyldihydrochinaldin**, Kp. 274°. Ferner sind Dihydrochinoline als Zwischenproducte bei den Chinolinringsynthesen nach der Methode von Döbner und v. Miller (S. 871) anzunehmen, ihrer Unbeständigkeit wegen jedoch meist nicht zu isoliren. Condensirt man Aniline mit Brenztraubensäure und setzt dem Reactionsgemisch Formaldehyd zu, so erhält man Abkömmlinge der Dihydro-α-methylcinchoninsäure: die sog. **Hydroglauconinsäuren**, von wahrscheinlich folgender Structur: $CH\left[C_6H_3\begin{matrix}\diagup C(COOH):CH \\ \diagdown NH-\quad -\dot{C}H(CH_3)\end{matrix}\right]_3$, welche in alkalischer Lösung durch Luftoxydation in **Glauconinsäuren**, blaue Beizenfarbstoffe, übergehen, deren Structur an die Triphenylmethanfarbstoffe (S. 561) erinnert (vgl. B. **31**, 686; **33**, 677.

Ueber Bz-**Oxy-α,γ,γ-trimethyldihydrochinolin** $C_6H_3(OH)\begin{matrix}\diagup C(CH_3)_2.CH_2 \\ \diagdown N{=\!=\!=}\dot{C}CH_3\end{matrix}$ aus m-Amidophenol und Mesityloxyd s. B. **32**, 3701.

Ketodihydrochinoline oder Chinolone sind die n-Alkylaether der Oxychinoline (S. 879).

Tetrahydrochinoline: Bei der Reduction der Chinolinderivate mit Sn und Salzsäure, Na und Alkohol oder Wasserstoff und Nickel bei 160—180° (C. 1910 I, 363) bilden sich Tetrahydrochinoline, indem der Pyridinkern 4 H-Atome aufnimmt. Durch diesen Vorgang wird die chemische Natur des Chinolinderivats wesentlich geändert: *Die Tetrahydrochinoline verhalten sich wie secundäre fettaromatische Amine*; sie liefern mit salpetriger Säure: n-Nitrosamine, welche sich leicht in Bz-p-Nitrosoamine umlagern, mit Diazobenzolsalzen: Diazoamidoverbindungen, welche leicht in p-Azophenylderivate übergehen u. s. f. Diese Aenderung der chemischen Natur des Chinolins ist eine ähnliche, wie die der Indole beim Uebergang in Dihydroïndole (S. 751). Die Tetrahydrochinoline sind als Ringhomologe der Dihydroïndole zu betrachten:

$$C_6H_4 \langle {CH_2 \atop NH} \rangle CHCH_3 \qquad C_6H_4 \langle {CH_2-CH_2 \atop NH \quad CHCH_3}$$

Dihydromethylketol Tetrahydrochinaldin,

während die Grundkörper, Indole und Chinoline, sich sehr verschieden verhalten. Bei der Oxydation mit Chromsäure, Silberacetat, Quecksilbernitrat oder Jod werden die Tetrahydrochinoline wieder in Chinoline zurückgeführt (B. **27**, 824; C. 1900 I, 137).

Aehnlich wie das Piperidin (S. 865) kann das Tetrahydrochinolin durch Behandlung seiner n-Benzoylverbindung mit PCl_5, oder durch Einwirkung von Bromcyan auf seine n-Alkylderivate zu Abkömmlingen des o-Propylanilins aufgespalten werden (B. **37**, 2921; **42**, 2219):

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_2 - CH_2 \\ N(COC_6H_5).CH_2 \end{cases} \longrightarrow C_6H_4 \begin{cases} CH_2.CH_2.CH_2Cl \\ N{:}C(Cl)C_6H_5 \end{cases};$$

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_2-CH_2 \\ N(R).CH_2 \end{cases} \longrightarrow C_6H_4 \begin{cases} CH_2.CH_2.CH_2Br \\ N(R)CN \end{cases}.$$

Dagegen lässt sich die Hofmann'sche Aufspaltungsmethode auf die Tetrahydrochinoline nicht übertragen (B. **42**, 2533).

Tetrahydrochinolin $C_9H_{11}N$, Kp. 244°, ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, es entsteht durch intramoleculare Alkylirung aus dem o,γ-Chlorpropylanilin $NH_2[1]C_6H_4[2]CH_2CH_2CH_2Cl$ (B. **38**, 853) und wird ferner aus Chinolin, α- und γ-Chlorchinolin mit Fe und Salzsäure, aus Carbostyril mit Natrium und Alkohol erhalten (B. **23**, 1142). Mit salpetriger Säure giebt es ein Nitrosoderivat, welches leicht in p-Nitrosotetrahydrochinolin, F. 134°, (B. **16**, 732) umgelagert wird; mit Benzoylchlorid entsteht: n-Benzoyltetrahydrochinolin, F. 75°, mit Methyljodid: **n-Methyltetrahydrochinolin, Kairolin** $C_9H_{10}N.CH_3$, Kp. 245°, welches ebenso wie **Kairin**, das salzsaure Salz des **o-Oxy-n-methyltetrahydrochinolins** $C_9H_9(OH)N.CH_3$, F. 114°, und **Thallin**, das schwefelsaure Salz des **p-Methoxytetrahydrochinolins** $C_9H_9(OCH_3)NH$, F. 42°, Kp. 283°, als Fiebermittel empfohlen wurde.

Tetrahydrotoluchinolin $CH_3C_6H_3{:}[C_3H_7N]$, Kp. 257°, entsteht auch durch Kochen von Toluidin mit Trimethylenchlorobromid (B. **24**, 2061; **25**, 2805):

$$CH_3C_6H_4NH_2 + {BrCH_2-CH_2 \atop ClCH_2} \longrightarrow CH_3C_6H_3 {CH_2-CH_2 \atop NH \quad CH_2},$$

Nitrosoderivat, F. 51°; Benzoldiazo-verbindung, F. 99°.

Tetrahydrochinaldin $C_6H_4 \langle {CH_2-CH_2 \atop NH \quad CHCH_3}$, Kp. 247°, entsteht auch bei der Reduction von o-Nitrobenzylaceton $C_6H_4 \langle {NO_2 \atop CH_2CH_2COCH_3}$ (B. **14**, 890). Das Tetrahydrochinaldin besitzt ein asymmetrisches C-Atom, und ist mittelst seines Bitartrats und Bromcamphersulfonats in 2 optisch active Componenten gespalten worden (B. **41**, 966; C. 1911 I, 162).

Einige quartäre Tetrahydrochinoliniumbasen mit zwei verschiedenen Radikalen wie das Allylkairoliniumhydroxyd $C_9H_{10}N(CH_3)(C_3H_5)OH$ sind mittelst der d-camphersulfosauren oder d-bromcamphersulfosauren Salze in optisch active Stickstoffverbindungen gespalten worden (vgl. S. 90) (B. **38**, 1840; **40**, 4450).

Ketoderivate des Tetrahydrochinolins sind die δ-Lactame von o-Amidophenylfettsäuren, wie **Hydrocarbostyril** oder o-Amidophenylpropionsäurelactam (S. 302). Das Hydrocarbostyril wird auch durch Beckmann-sche Umlagerung des α-Hydrindonoxims (S. 619), sowie aus seiner Carbon-

säure, der β-**Hydrocarbostyrilcarbonsäure** $C_9H_{10}NO(COOH)$, F. 146° u. Zers., erhalten, deren Ester bei der Reduction des Nitrobenzylmalonsäureesters entsteht (B. **29**, 665). **Oxyhydrocarbostyril** vgl. S. 370. Triketotetrahydrochinolin ist das **Chinisatin** oder o-Amidobenzoylglyoxylsäurelactam (S. 381).

Tetrahydrochinolin-Bz-carbonsäuren s. B. **35**, 2611.

Ein Abkömmling des Bz-Tetrahydrochinolins ist durch Kochen des Diketons, welches durch Condensation von Benzalacetophenon mit 2-Methylcyclohexanon entsteht, mit Hydroxylaminchlorhydrat erhalten worden (B. **35**, 3978):

$$\begin{matrix} CH_2.CH_2.CH.CH(C_6H_5).CH_2 \\ CH_3\dot{C}H.CH_2.\dot{C}O \qquad \dot{C}OC_6H_5 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_2.CH_2.C{=}C(C_6H_5).CH \\ CH_3\dot{C}H.CH_2.\dot{C}{=}N{-}{-}{-}\ddot{C}C_6H_5 \end{matrix}.$$

Hexa- und Dekahydrochinoline: Erhitzt man das Chinolin oder Tetrahydrochinolin mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf höhere Temperatur oder mit Wasserstoff unter 110 Atm. Druck bei Gegenwart von Nickeloxyd auf 240° (B. **41**, 992), so nimmt auch der Benzolkern H-Atome auf und man erhält aus dem Reactionsproduct neben wenig **Hexahydrochinolin** $C_9H_{13}N$, Kp. 226° (B. **27**, 1459), und anderen Producten hauptsächlich:

Dekahydrochinolin $C_9H_{17}N$, F. 48°, Kp. 204°, eine leicht flüchtige, stark alkalisch reagirende Substanz, welche betäubend, dem Coniin ähnlich riecht. Während das Tetrahydrochinolin im Verhalten den gemischten fettaromatischen Basen gleicht, zeigt das Dekahydrochinolin die Eigenschaften eines secundären Amins der Fettreihe; es ist das *Piperidin der Chinolingruppe*:

$$\text{Piperidin} \begin{matrix} CH_2{-}CH_2{-}CH_2 \\ \dot{C}H_2{-}NH{-}\dot{C}H_2 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH_2{-}CH_2{-}CH{-}CH_2{-}CH_2 \\ \dot{C}H_2{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}NH{-}\dot{C}H_2 \end{matrix} \text{ Dekahydrochinolin.}$$

Durch Oxydation seines Benzoyl- und Urethanderivats erleidet das Dekahydrochinolin ganz ähnliche Spaltungen wie das Piperidin (S. 865): man erhält benzoylirte o-Amidohexahydrophenylpropionsäure und das Methylurethan der o-Amidohexahydrophenylessigsäure:

$$C_6H_{10}\Big\langle\begin{matrix} CH_2{-}{-}{-}{-}CH_2 \\ N(COC_6H_5).\dot{C}H_2 \end{matrix} \longrightarrow C_6H_{10}\Big\langle\begin{matrix} CH_2{-}CH_2COOH \\ NH(COC_6H_5) \end{matrix},$$

$$C_6H_{10}\Big\langle\begin{matrix} CH_2{-}{-}{-}{-}CH_2 \\ N(CO_2CH_3).\dot{C}H_2 \end{matrix} \longrightarrow C_6H_{10}\Big\langle\begin{matrix} CH_2COOH \\ NH(CO_2CH_3) \end{matrix}.$$

Die freie o-Amidohexamethylenpropionsäure anhydrisirt sich sehr leicht zu **Octohydrocarbostyril** $C_6H_{10}\Big\langle\begin{matrix} CH_2{-}CH_2 \\ NH{-}\dot{C}O \end{matrix}$ (S. 451) (B. **27**, 1458).

Als Abkömmlinge von Hydrochinolinen sind die sog. **Julol**- und **Lilol**-derivate zu betrachten, welche sich von den hypothetischen Stammsubstanzen ableiten:

$$\text{Lilol} \begin{matrix} CH{-}{-}C_6H_3.CH \\ \ddot{C}H.CH_2\dot{N}{-}{-}\ddot{C}H \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CH{-}{-}C_6H_3{-}CH \\ \ddot{C}H.CH_2.\dot{N}.CH_2.\ddot{C}H \end{matrix} \text{ Julol.}$$

Lilol ist aufzufassen als eine Combination des Chinolinkerns mit dem Pyrrolkern oder des Pyridinkerns mit dem Indolkern, das Julol als eine Combination des Chinolinkerns mit dem Pyridinkern.

Diketomethyllilolidin $\begin{matrix} CO{-}{-}{-}C_6H_3.CH_2 \\ \dot{C}H_2.CO.\dot{N}{-}{-}\dot{C}HCH_3 \end{matrix}$ entsteht aus Malonsäureester mit Dihydromethylketol (S. 751) und ist im Anschluss an letzteres bereits erwähnt worden.

Ketomethyljulolin $\begin{array}{l} CH_2 \;--C_6H_3.C(CH_3) \\ \dot{C}H_2.CH_2.\dot{N}.CO.\dot{C}H \end{array}$, F. 130°, wird aus Tetrahydrochinolin mit Acetessigester gewonnen (B. **24**, 845).

Julolidin $\begin{array}{l} CH_2 \;--C_6H_3-CH_2 \\ \dot{C}H_2.CH_2.\dot{N}.CH_2.\dot{C}H_2 \end{array}$, F. 40°, wird durch Kochen von Tetrahydrochinolin mit 1 Mol. Trimethylenchlorobromid, oder Anilin mit 2 Mol. Trimethylenchlorobromid erhalten (B. **25**, 2801). Beide Juloldèrivate sind Basen, während das **Diketojulolidin** $\begin{array}{l} CO \;--C_6H_3-CH_2 \\ \dot{C}H_2.CO.\dot{N}.CH_2.\dot{C}H_2 \end{array}$, aus Tetrahydrochinolin mit Malonsäureester, nur saure Eigenschaften besitzt.

Eine ähnliche Combination enthält auch das **Tetrahydrochinolin-α-propionsäurelactam** $\begin{array}{l} C_6H_4 \quad N-- \; CO \\ \dot{C}H_2.CH_2\dot{C}H-CH_2 \end{array} \!\!> CH_2$, F. 116°; die Tetrahydrochinolinpropionsäure, bez. das Lactam erhält man durch Reduction der Chinolyl-α-acrylsäure (S. 876) mit Na und Alkohol. Es ähnelt in vieler Beziehung dem *Strychnin* (S. 920) (B. **33**, 218); vgl. auch Piperolidon (S. 868).

III. Condensirte Chinoline.

Aehnlichen Condensationen, wie die Aniline in den Chinolinsynthesen, können auch die höheren aromatischen Amine, wie Naphtylamin, Anthramin, ferner die Amidochinoline, die Phenylendiamine u. a. unterzogen werden: Alle diese Amine geben mit Glycerin u. s. w. nach Skraup (S. 870) oder mit Aldehyden u. s. w. nach Döbner-Miller (S. 871) höher condensirte Basen, welche den Chinolinkern enthalten.

Dabei erfolgt der Anschluss der Pyridinringe im allgemeinen nur an je zwei solche Benzolkernglieder, welche nach den Forderungen der Kekulé-schen Formel durch doppelte Bindungen gebunden sind (B. **26**, R. 402; **27**, R. 631); es spricht dies gegen die verschiedenen centrischen und Diagonal-Formeln, die für Benzol- und Pyridinderivate aufgestellt wurden.

A. und B. Aus den beiden Naphtylaminen entstehen α- und β-Naphtochinolin I und II (Constitutionsbetrachtungen s. J. pr. Ch. [2] **57**, 85); aus Aminoanthracenen: Anthrachinoline III:

I. N II. N III. CH CH N

C. und D. Aus m- und p-Phenylendiaminen, sowie aus m- und p-Amidochinolinen entstehen Phenanthroline (I) und Pseudophenanthroline (II); ein drittes isomeres Phenanthrolin (III) wird aus o-Amidochinolin gewonnen; zweckmässig könnte man die 3 Isomeren als m-, p- und o-Phenanthrolin unterscheiden; ein viertes Isomeres: das Chino-γ-pyridin (IV), entsteht aus γ-Amidochinolinen:

I. N N II. N N III. N N IV. N N

Ueber ein fünftes Isomeres, das Isochino-β-pyridin, s. unten. In ihrem Verhalten gleichen alle diese Basen den Chinolinen.

A. α-**Naphtochinolin** $C_{13}H_9N$, F. 52°, Kp. 338°, β-**Naphtochinolin**, F. 93°; letzteres bildet sich auch aus den in α-Stellung durch Br oder NO_2 substituirten β-Naphtylaminen unter Abspaltung der Substituenten. Mit MnO_4K geben die Naphtochinoline zwei Phenylpyridindicarbonsäuren (vgl. S. 850). Durch Amidirung und darauffolgende Oxydation mit MnO_4K liefert das α-Naphtochinolin Chinolin-1,2-dicarbonsäure, das β-Naphtochinolin Chinolin-2,3-dicarbonsäure (C. 1907 I, 637). Abkömmlinge s. J. pr. Ch. [2] **57**, 49. Aus dem Monamid der β-Phenylpyridindicarbonsäure entsteht mit Bromlauge **Oxyisochino-β-pyridin**:

$$\begin{matrix} CH{:}CH.C.CO_2H & NH_2CO.C.N:CH \\ \dot{C}H{:}CH.\ddot{C} \text{———} & \text{———}\ddot{C}.CH{:}\dot{C}H \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH{:}CH.C.C(OH){:}N.C-N{:}CH \\ \dot{C}H{:}CH.\ddot{C}\text{—————}\ddot{C}.CH{:}\dot{C}H \end{matrix},$$

welches durch Reduction mit HJ-Säure und Phosphor das **Isochinopyridin** $C_{12}H_8N_2$, F. 114°, Kp. über 360°, bildet (B. **35**, 296).

Bemerkenswert sind die Hydrirungsproducte der Naphtochinoline: Durch Reduction mit Sn und Salzsäure wird wie beim Chinolin zunächst der Pyridinkern hydrirt:

Tetrahydro-α-naphtochinolin $C_{10}H_6\langle{}^{CH_2-CH_2}_{NH-\dot{C}H_2}$, F. 46°, und die β-Verbindung, F. 63°, zeigen das Verhalten von *alkylirten* α- und β-*Naphtylaminen*. Durch Reduction mit Na und kochendem Amylalkohol entstehen ar-**Octohydro-(α)-naphtochinolin** ${}^{CH_2-CH_2}_{\dot{C}H_2-CH_2}\rangle C_6H_2\langle{}^{CH_2-CH_2}_{NH-\dot{C}H_2}$, F. 48°, $Kp._{37}$ 216°, und die β-Verbindung, F. 60°, Kp. 325°, in welchen ausser dem Pyridinkern noch der äussere Benzolkern H-Atome aufgenommen hat, wodurch sie den Character von *aromatischen Aminen des Benzols*, alkylirten Anilinen, erhalten. Aus dem β-Naphtochinolin entsteht daneben ein isomeres ac-**Octohydro-(β)-naphtochinolin** ${}^{CH_2-CH_2-CH-CH_2-CH_2}_{\dot{C}_6H_4\cdot\quad -\dot{C}H-NH-\dot{C}H_2}$, F. 91°, Kp. 321°, in welchem der mittlere Benzolkern hydrirt ist, das daher dem Dekahydrochinolin (S. 885) entspricht und Eigenschaften eines Piperidins besitzt.

1,5-**Naphtodichinolin** $C_{16}H_{10}N_2$, F. 217°, aus 1,5-Naphtylendiamin, Glycerin und SO_4H_2 (J. pr. Ch. [2] **79**, 445).

B. β-**Anthrachinolin** $C_{17}H_{11}N$, F. 170°, Kp. 446°, seine Lösungen zeigen intensiv blaue Fluorescenz. Durch Oxydation mit CrO_3 entsteht aus ihm das dem Anthrachinon entsprechende β-**Anthrachinonchinolin**, F. 185°, dessen Dioxyverbindung das sog. Alizarinblau darstellt (A. **201**, 349). Das isomere α-**Anthrachinonchinolin**, F. 169°, kann aus α-Amidoanthrachinon mit Glycerin und SO_4H_2 gewonnen werden (C. 1908 I, 76), während das β-Amidoanthrachinon bei dieser Reaction unter gleichzeitiger Benzanthronbildung (S. 686) das **Benzanthronchinolin** $C_{20}H_{11}ON$, F. 251°, liefert, das ebenso wie das Benzanthron beim Verschmelzen mit Alkali in einen hervorragend echten blauvioletten Küpenfarbstoff, das **Cyananthren**, umgewandelt wird (B. **38**, 194; C. 1906 II, 573).

Alizarinblau, Dioxyanthrachinonchinolin $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6(OH)_2\langle{}^{CH=CH}_{N=\dot{C}H}$, F. 270°, metallglänzende, blauviolette Nadeln, entsteht aus β-Nitro- oder β-Amidoalizarin mit Glycerin und SO_4H_2 (B. **18**, 445; **29**, 708) (vgl. S. 870). Es verbindet sich mit Säuren und Basen zu Salzen. Im Handel kommt es in Form einer violetten Paste vor und wird zum Färben ähnlich wie Alizarin

verwendet. Da es durch Reductionsmittel (Zinkstaub, Traubenzucker) entfärbt und durch Oxydation an der Luft regenerirt wird, eignet es sich auch zur *Küpenfärbung* (S. 679). Durch Einwirkung von SO_4H_2 werden noch mehrere Hydroxylgruppen in das Alizarinblau eingeführt; es entstehen Alizarinblaugrün, Alizaringrün, Alizarinindigoblau, welche Gemenge von Sulfosäuren der Tri-, Tetra- und Pentaoxyanthrachinonchinoline darstellen (B. **26**, R. 711).

Im Anschluss an das Anthrachinolin möge das **Fluorenchinolin** $CH_2<\begin{matrix}C_6H_2[C_3H_3N]\\C_6H_4\end{matrix}$, F. 133°, und das 9,10-**Phenanthrochinolin** $C_{17}H_{11}N$, F. 174°, erwähnt werden, die aus 2-Aminofluoren (S. 665) bez. 9-Amidophenanthren durch Skraup'sche Chinolinsynthese entstehen (B. **35**, 3275; **41**, 1998).

C. m-**Phenanthrolin** $C_{12}H_8N_2(+2H_2O)$, F. (65°) 78°, aus m-Diamidobenzol oder 2-Amidochinolin (B. **16**, 2519; **23**, 1016). p-**Phenanthrolin, Pseudophenanthrolin**, F. 173°, aus 3-Amidochinolin, p-Diamidobenzol oder aus Amidoazobenzol mit Glycerin und Schwefelsäure, geben bei der Oxydation mit MnO_4K: α,β- und β,β-Dipyridyldicarbonsäure (S. 852) (B. **23**, 2623; **42**, 2612). **Phenyl-m- und p-phenanthrolincarbonsäure**, aus m- und p-Amidochinolin mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure s. B. **33**, 2918, 2928.

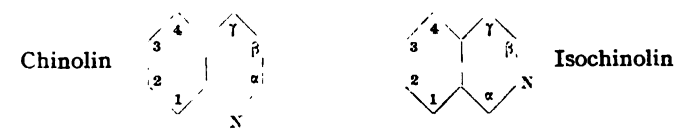
α-**Methyl-o-phenanthrolin** $C_{12}H_7(CH_3)N_2(+2H_2O)$, F. (53°) 76°, aus 1-Amidochinaldin (B. **22**, 253).

Im Anschluss an die Phenanthroline sei das **Phenotripyridin** $C_6(C_3H_3N)_3$, F. 236°, erwähnt, das durch Angliederung von drei Pyridinkernen an einen Benzolkern gebildet wird; diese gegen Oxydationsmittel sehr beständige Verbindung entsteht aus 1,3,5-Triamidobenzol nach der Skraup'schen Chinolinsynthese (Bull. soc. ch. [3] **13**, 28).

D. α-**Methyl-chino-γ-pyridin** $C_{12}H_7(CH_3)N_2$, F. 206°, Kp. 360°, aus γ-Amidochinaldin, Glycerin, SO_4H_2 und Nitrobenzol (B. **27**, R. 632; vergl. B. **35**, 296).

IV. Isochinolingruppe.

Während das Chinolin oder Benzopyridin sich vom Pyridin durch Anlagerung des Benzolkerns an die in α,β-Stellung befindlichen C-Atome ableitet, wird die Formel des isomeren Isochinolins oder Isobenzopyridins gebildet, indem der Benzolkern an die β,γ-C-Atome des Pyridins sich anschliesst; das *Stickstoff*glied ist also im Isochinolinring vom Benzolkern durch eine Methingruppe getrennt:



Diese Constitution ergiebt sich aus der Oxydation des Isochinolins zur β,γ-Pyridindicarbonsäure, sowie aus seinen synthetischen Bildungsweisen.

In seinem Verhalten ist das Isochinolin dem Chinolin ähnlich. Es findet sich neben dem Chinolin im Steinkohlenteer (Hoogewerff und van Dorp 1885) und ist die Muttersubstanz einer Reihe wichtiger, in die Klasse der Opiumbasen gehöriger Alkaloïde, wie *Papaverin, Narcotin, Hydrastin* u. a. m. (S. 926 ff.).

Synthetische Bildungsweisen von Isochinolinderivaten:

1. Isochinoline werden durch Ringschluss aus Benzolderivaten der Constitution C_6H_5–C–N–C–CO oder C_6H_5–C–C–N–CO gebildet:

a) Isochinolin entsteht aus Benzylidenamidoacetal oder Benzylamidoacetaldehyd durch Erwärmen mit SO_4H_2 (B. **27**, R. 628; **28**, 764; vgl. a. B. **42**, 2374):

Benzyliden-amidoacetal $(RO)_2CH–CH_2$ / $C_6H_5–CH{=}N$ → $C_6H_4\langle^{CH=CH}_{CH=N}$ Isochinolin.

b) Aus acylirten ω-Phenylaethylaminen entstehen durch Abspaltung von Wasser mittelst P_2O_5 in siedender Toluol- oder Xylollösung Dihydroisochinoline, die durch MnO_4K in saurer Lösung zu Isochinolinen oxydirt werden können (B. **42**, 1973; 2075; C. 1912 I, 1267):

$C_6H_5CH_2–CH_2$ / $C_6H_5CO\ \ NH$ → $C_6H_4\langle^{CH_2–CH_2}_{C(C_6H_5):N}$ → $C_6H_4\langle^{CH=CH}_{C(C_6H_5):N}$.

Analog erhält man aus acylirten Amidophenylcarbinolen der Formel $C_6H_5CH(OH)CH_2NHCOR$ mittelst P_2O_5 direct Isochinoline (B. **43**, 2384):

$C_6H_5\langle^{CH(OH)–CH_2}_{OCH–NH}$ $\xrightarrow{2H_2O}$ $C_6H_4\langle^{CH=CH}_{CH=N}$.

Dagegen entstehen Tetrahydroisochinoline durch Condensation von ω-Phenylaethylaminen mit Aldehyden (B. **44**, 2030):

$C_6H_5CH_2–CH_2$ / CH_2O+NH_2 ⟶ $C_6H_4\langle^{CH_2–CH_2}_{CH_2–NH}$.

c) Merkwürdig ist die Bildung von Isochinolin aus Zimmtaldoxim und aus Benzylidenacetoxim durch Erhitzen mit P_2O_5 (B. **27**, 2795; **28**, 818); man wird hierbei der Beckmann'schen Umlagerung ähnliche Atomverschiebungen annehmen müssen:

$C_6H_5CH{:}CH.CH{:}N.OH$ → $[C_6H_5.CH{:}CH.NH.COH]$ ⟶ $C_6H_4\langle^{CH=CH}_{CH=N}$.

2. In den Lactonen der Formel $C_6H_4\langle^{CR=CR_1}_{CO–O}$, den sog. Isocumarinen (S. 837), lässt sich das Brückensauerstoffatom mittelst kaltem, wässerigem Ammoniak leicht gegen die NH-Gruppe austauschen unter Bildung von Isochinolonen oder Isocarbostyrilen, welche durch aufeinanderfolgende Behandlung mit PCl_5 und HJ + Phosphor oder mit Zinkstaub in Isochinoline übergeführt werden. Durch gleiche Behandlung kann man auch Homophtalimid und die homologen Homophtalimide (S. 351) in Isochinoline umwandeln (B. **21**, 2299; **25**, 1138, 1493, 3563; **26**, 1842):

$C_6H_4\langle^{CH_2–CO}_{CO–NH}$ → $C_6H_4\langle^{CH=CCl}_{CCl=N}$ → $C_6H_4\langle^{CH=CH}_{CH=N}$ $\xleftarrow{Zn}$ $C_6H_4\langle^{CH=CH}_{CO–NH}$

Homophtalimid — α,β-Dichlorisochinolin — Isochinolin — Isocarbostyril.

Isochinolin C_9H_7N, F. 23°, Kp. 240,5°, ist dem Chinolin sehr ähnlich; man gewinnt es aus dem Rohchinolin des Steinkohlenteers durch

fractionirte Krystallisation der schwefelsauren Salze (B. **18**, R. 384). Es entsteht ausser nach den oben angegebenen Methoden auch durch Destillation von Benzylidenaethylamin $C_6H_5CH{:}N.CH_2.CH_3$ durch rotglühende Röhren (B. **25**, 734) sowie in geringer Menge aus n-Methylphtalimidin durch Destillation mit Zinkstaub (B. **38**, 1949). Bei der Oxydation des Isochinolins mit MnO_4K entstehen nebeneinander: *Phtalsäure* durch Zerstörung des Pyridinkerns, und *Cinchomeronsäure* (β,γ-Pyridincarbonsäure) durch Zerstörung des Benzolkerns. Aus den Halogenalkyladditionsproducten des Isochinolins entstehen alkylirte Phtalsäureimide $C_6H_4(CO)_2NR$ (B. **21**, R. 786).

Jodmethylat $C_9H_7N.JCH_3$, F. 159°, Jodaethylat, F. 148°; die Jodalkylate des Isochinolins gleichen in ihren Umwandlungen den Pyridinium- und Chinoliniumjodiden (S. 848 und 873); mit Natronlauge liefern sie wie diese unter primärer Bildung der unbeständigen Isochinoliniumhydroxyde α-Oxydihydroisochinoline, die durch alkalische Ferricyankalilösung zu n-Alkyl-α-isochinolonen oxydirt werden; mit Alkylmagnesiumhaloïden geben sie n,α-Dialkyldihydroisochinoline (S. 893). Isochinolinbetaïn s. C. 1902 II, 1326. Durch Nitriren von Isochinolin entsteht ein Bz-**Nitroisochinolin**, (F. 110°, B. **29**, R. 792). 2,3-**Methylendioxyisochinolin** $(CH_2O_2)C_6H_2(C_3H_3N)$, F. 124°, aus Piperonalamidoacetal giebt bei der Reduction das Tetrahydro-2,3-methylendioxyisochinolin oder Hydrohydrastinin (S. 930; A. **286**, 1). 3,4-**Dimethoxyisochinolin** $(CH_3O)_2C_6H_2(C_3H_3N)$, F. 94°, ist durch Einwirkung von conc. SO_4H_2 und Arsensäure auf Veratrylamidoacetal gewonnen worden; es entsteht auch durch Spaltung des *Papaverins* (S. 927) beim Schmelzen mit Alkali (B. **42**, 2374).

Bz-1- und 3-**Methylisochinolin**, Kp. 258° und F. 83°, Kp. 264°, entstehen aus o- und p-Methylbenzylidenamidoacetal (C. 1897 I, 865).

α-**Methylisochinolin** $C_9H_6(CH_3)N$, Kp. 248°, *Sulfat*, F. 247°, entsteht aus Acetophenonamidoacetal durch SO_4H_2 (B. **27**, R. 628), sowie aus Acetamidomethylphenylcarbinol mit P_2O_5 (B. **43**, 2389) und ist wahrscheinlich identisch mit dem aus *Papaverolin* (S. 927) gewonnenen Methylisochinolin (B. **23**, R. 653). β-**Methylisochinolin**, F. 68°, Kp. 246°, entsteht aus Methylisocarbostyril (B. **25**, 3563) durch Zinkstaubdestillation (s. o.). γ-**Methylisochinolin**, Kp. 256°, aus Dimethylhomophtalimid durch Destillation mit Zinkstaub (B. **21**, 2300). β-**Aethylisochinolin** $C_9(C_2H_5)H_6N$, Kp. 256°, und β-**Phenylisochinolin** $C_9(C_6H_5)H_6N$, F. 104°, entstehen aus Aethyl- und Phenylisocarbostyril (s. o.) (B. **25**, 3573; **27**, 2237); α-**Phenylisochinolin**, F. 93°, aus Benzophenonimidoacetal $(C_6H_5)_2C{:}NCH_2CH(OC_2H_5)_2$ mit SO_4H_2 (C. 1897 I, 865), aus Benzoylamidomethylphenylcarbinol mit P_2O_5 (B. **43**, 2388) sowie aus seiner Dihydroverbindung mit MnO_4K (B. **42**, 1976).

γ-**Benzylisochinolin** $(C_9H_6N)CH_2C_6H_5$, F. 118°, $Kp._{23}$ 238°, entsteht neben wenig β-**Benzylisochinolin**, F. 104°, $Kp._{23}$ 311°, durch Erhitzen von Tetrahydroisochinolin (S. 893) mit Benzaldehyd; γ-Benzylchinolin liefert bei der Oxydation Pyridin-2,3,4-tricarbonsäure. Das α-**Benzylisochinolin**, F. 55°, $Kp._{23}$ 228°, entsteht aus Isochinolin und Benzylalkohol durch Erhitzen, aus Phenacetylamidomethylphenylcarbinol mit P_2O_5 (B. **43**, 2387) sowie aus seiner Dihydroverbindung (B. **42**, 1978); es wird zu Pyridin-1,2,3-tricarbonsäure oxydirt, und ist der Stammkörper verschiedener Alkaloïde, vgl. Papaverin (S. 926) (B. **33**, 1719; A. **326**, 261; **328**, 326). Das Jodmethylat des α-Benzylisochinolins liefert mit Natronlauge an Stelle der Oxydihydrobase (s. o.) unter Abspaltung von Wasser das gelb gefärbte n-**Methyl-α-benzylidendihydroisochinolin**, das auch durch Einwirkung von $C_6H_5CH_2MgCl$

auf n-Methyl-α-isochinolon (S. 892) erhalten wird, und mit HJ das α-Benzylisochinolinjodmethylat regenerirt (B. **37**, 3396). Kocht man das α-Benzylisochinolinjodmethylat längere Zeit mit Natronlauge, so wird es unter Abspaltung von Methylamin in β-*Phenyl-α-naphtol* umgewandelt, ein Vorgang, der nur unter Annahme einer Ringspaltung des primär entstehenden n-Methyl-α-benzylidendihydroisochinolins verständlich erscheint (A. **362**, 305):

$$C_6H_4\begin{cases}CH{=\!=}CH\\ C(:CHC_6H_5).\dot{N}CH_3\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}CH_2.CHO\\ CO.CH_2C_6H_5\end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}CH{=\!=}CH\\ C(OH):\dot{C}.C_6H_5\end{cases}$$

Chinolinroth, welches durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf ein Gemenge von Isochinolin und Chinaldin (S. 875) gewonnen wird, hat wahrscheinlich eine dem Malachitgrün (S. 559) ähnliche Constitution (B. **20**, 4; **43**, 128). Es ist ein schön roter Farbstoff und besitzt wie die Cyanine (S. 874) die Eigenschaft, photographische Platten orthochromatisch zu machen.

Im Pyridinkern halogensubstituirte Isochinoline bilden sich aus den Isocarbostyrilen (S. 892) und Homophtalimiden (S. 351) mit PCl_5. Chloratome in α-Stellung haben die gleiche Reactionsfähigkeit wie Chloratome in α- oder γ-Stellung des Chinolins (S. 877).

α-Chlorisochinolin C_9H_6ClN, F. 38°, Kp. 275°, aus Isocarbostyril mit $POCl_3$ (B. **33**, 985). **β-Chlorisochinolin,** F. 48°, Kp. 281°, entsteht durch partielle Reduction von **α,β-Dichlorisochinolin** $C_9H_5Cl_2N$, F. 122°, Kp. 306°, welches aus Homophtalimid mit $POCl_3$ gebildet wird (B. **19**, 2355). **α,γ-Dichlorisochinolin,** F. 89°, aus Oxyisocarbostyril mit $POCl_3$ (S. 892), neben **α-Chlor-γ-oxyisochinolin,** F. 196° (B. **33**, 986). **α-Chlor-β-methyl-** und **α-Chlor-β-phenylisochinolin,** F. 36° und 77°, aus den entsprechenden Isocarbostyrilen; letzteres giebt mit Anilin:

α-Anilido-β-phenylisochinolin $C_9H_5(NHC_6H_5)N$, F. 126° (B. **25**, 2709).

Oxyisochinoline, Isocarbostyrile sind mit den Carbostyrilen (S. 879) metamer. Sie entstehen aus Isocumarinen mit NH_3 (S. 889). Eine weitere allgemeine Bildungsweise von Isocarbostyrilen besteht in der Umwandlung der Einwirkungsproducte von Carbonsäureanhydriden auf o-Cyanbenzylcyanid (vgl. S. 417) durch Alkalien:

$$C_6H_4\langle{}^{CH_2(CN)}_{CN} \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} C_6H_4\langle{}^{C(CN)=CCH_3}_{CN\quad\quad OCOCH_3} \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{C(CN)=CCH_3}_{CO\text{---}NH}$$

o-Cyanbenzylcyanid — ψ-Diacetyl-o-cyanbenzylcyanid — γ-Cyan-β-methylisocarbostyril.

Die auf diesem Wege entstehenden Alkylcyanisocarbostyrile spalten leicht durch Behandlung mit conc. Schwefelsäure die Cyangruppe ab und geben β-alkylirte Isocarbostyrile (B. **27**, 827, 2232; **29**, 2543).

Zur Darstellung von α,γ-Dioxyisochinolinen oder γ-Oxyisocarbostyrilen bietet sich eine Methode in der Umlagerung von n-Phtalylimidofettsäureestern mittelst Natriumalkoholat (B. **33**, 980; **38**, 3542):

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle NCH_2CO_2R \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{CO\text{---}NH}_{C(OH):\dot{C}CO_2R}; \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{CO\text{---}NH}_{C(OH):\dot{C}H};$$

die entstehenden Oxyisocarbostyrilcarbonsäureester sind leicht in die Oxyisocarbostyrile überführbar, die durch Reduction zunächst Isocarbostyrile liefern.

Wie von den Carbostyrilen, so leiten sich auch von Isocarbostyrilen Alkylaether der Hydroxyl- und der Ketoform ab; die letzteren werden aus den Isocarbostyrilen mit Jodalkylen oder aus den Isochinolinjodalkylaten mit Natronlauge und Ferricyankali, die ersteren meist aus den α-Chlorisochinolinen mit Natriumalkoholaten gewonnen.

Isocarbostyril, *α-Isochinolon* C_9H_7ON (S. 417) entsteht aus Isocumarin mit NH_3 und aus **Isocarbostyrilcarbonsäure** $C_9H_6ON.COOH$, dem Einwirkungsproduct von NH_3 auf Isocumarincarbonsäure (S. 423) durch CO_2-Abspaltung. **α-Methoxyisochinolin** $C_6H_4\langle{}^{CH=\!=\!=CH}_{C(OCH_3)=N}$, Kp. 240°, bildet sich aus dem Ag-Salz des Isocarbostyrils mit Jodmethyl; das isomere **n-Methyl-α-isochinolon** $C_6H_4\langle{}^{CH=CH}_{CO-N(CH_3)}$, F. 54° (40°: B. **26**, R. 270; **27**, 205), aus Isocarbostyril mit Jodmethyl und Alkali (B. **26**, R. 236) oder aus Methylisochinoliniumjodid mit alkal. Ferricyankalium (S. 890); weitere n-Alkylisochinolone werden durch Einwirkung primärer Amine auf Isocumarin (B. **27**, 198) oder dessen Carbonsäure erhalten. **β-Methylisocarbostyril** $C_9(CH_3)H_6ON$, F. 211°; **β-Aethylisocarbostyril**, F. 141°, **β-Isopropylisocarbostyril**, F. 221° (B. **29**, 2393); **β-Phenylisocarbostyril**, *Isobenzalphtalimidin*, F. 197°, entsteht auch aus Isobenzalphtalid (S. 593) mit NH_3 (B. **18**, 2448; **27**, 2237).

Ein Bz-2,3,4-**Trioxy-γ-methylisocarbostyril** $C_6H(OH)_3$:$[C_3H_2(CH_3)ON]$ entsteht aus dem entsprechenden Isocumarinderivat, welches sich aus Gallacetol $C_6H_2(OH)_3.CO.O.CH_2COCH_3$ mit conc. SO_4H_2 bildet (B. **26**, 419).

Isocarbostyril-β-carbonsäure, F. 319° u. Zers., ist in Form ihres Methyl- und Aethylesters aus fasciirten Pflanzen von *Syndesmon Thallictroïdes* isolirt worden (C. 1909 I, 87).

γ-Oxyisocarbostyril $C_9H_7O_2N$ ist isomer mit Homophtalimid; es entsteht beim Verseifen von **γ-Oxyisocarbostyril-β-carbonsäureester** $C_9H_6O_2N(CO_2C_2H_5)$, F. 222°, dem Umlagerungsproducte des Phtalylglycinesters $C_6H_4(CO)_2NCH_2$ $CO_2C_2H_5$ (s. S. 891). Das Oxyisocarbostyril giebt durch Reduction mit HJ-Säure Isocarbostyril, durch Oxydation wird es ähnlich leicht wie Indoxyl in Indigo (S. 757) in ein Ringhomologes des Indigo, den sog. **Carbindigo**, ein zinnoberrotes Pulver, übergeführt; wie Indigo zu Isatin, so wird der Carbindigo durch rauch. Salpetersäure zu Phtalonimid oxydirt, das auch aus Oxyisocarbostyril direct durch Oxydation mit rauch. Salpetersäure entsteht:

$$2C_6H_4\langle{}^{C(OH):CH}_{CO-\;\;NH} \rightarrow C_6H_4\langle{}^{CO.C=\!=\!=C.CO}_{CO.NH\;\;HN.CO}\rangle C_6H_4 \rightarrow 2C_6H_4\langle{}^{CO.CO}_{CO.NH};$$

mit Natriummethylat und Jodmethyl giebt Oxyisocarbostyril: 4-**Methoxyisocarbostyril**, F. 171°; mit Benzaldehyd und mit Phtalsäureanhydrid condensirt es sich unter Wasseraustritt, mit Phtalonimid (s. o.) giebt es Carbindigo (B. **35**, 2421).

β-Methyl-, β-Aethyl- und β-Phenyl-γ-oxyisocarbostyril werden aus Phtalimidopropionsäureester, -buttersäureester und -phenylessigester durch Umlagerung und Spaltung (s. S. 891) gewonnen (B. **37**, 1685, 1791).

Hydroisochinoline. 1. Dihydroïsochinoline entstehen auf synthetischem Wege aus acylirten ω-Phenylaethylaminen mittelst P_2O_5 (S. 889) (B. **42**, 1973), sowie durch Einwirkung von Alkylmagnesiumhaloïden auf die Jodalkylate des Isochinolins (B. **42**, 1750). In ersterem Falle entstehen Δ^{α}-, in letzterem Δ^{β}-Dihydroisochinoline. Die Dihydroisochinoline können durch MnO_4K in saurer Lösung z. T. zu den entsprechenden Isochinolinen oxydirt werden. **α-Methyldihydroisochinolin** $C_9H_8(CH_3)N$, Kp. 236°, **α-Phenyldihydroisochinolin** $C_9H_8(C_6H_5)N$, F. 73°, **α-Benzyldihydroisochinolin** C_9H_8 $(CH_2C_6H_5)N$, $Kp._{12}$ 196°. 2,3-**Methylendioxydihydroisochinolin** $(CH_2O_2)C_6H_2$ (C_3H_5N), F. 91°, aus Formylhomopiperonylamin mit P_2O_5; liefert mit CH_3J *Hydrastininjodhydrat* (S. 930) (C. 1911 II, 112). **n,α-Dimethyldihydroisochinolin** $C_9H_7(CH_3)NCH_3$, $Kp._{20}$ 150°, und **n-Methyl-α-benzyldihydroisochinolin** C_9H_7 $(CH_2C_6H_5)NCH_3$, $Kp._9$ 170—180°, aus Isochinolinjodmethylat mit CH_3MgJ bez. $C_6H_5CH_2MgCl$.

Ketodihydroïsochinoline sind die Isocarbostyrile.

2. Tetrahydroïsochinoline sind entweder auf synthetischem Wege durch Condensation von ω-Phenylaethylaminen mit Aldehyden (S. 889 und B. **44**, 2030) oder durch Reduction von Isochinolinen und Dihydroisochinolinen mit Sn und Salzsäure oder besser Na und Alkohol gewonnen worden. Sie zeigen das Verhalten von alkylirten Benzylaminen, während das Tetrahydrochinolin die Eigenschaften eines alkylirten Anilins besitzt:

Tetrahydrochinolin $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2-CH_2\\NH-CH_2\end{matrix}\right.$ $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-NH\end{matrix}\right.$ Tetrahydroisochinolin.

Tetrahydroïsochinolin $C_9H_{11}N$, Kp. 233°, aus ω-Phenylaethylamin, Methylal und conc. Salzsäure, oder durch Reduction von Isochinolin gewonnen, ist eine starke Base, die aus der Luft CO_2 absorbirt; es reducirt beim Erwärmen ammoniak. Silberlösung. Durch H_2O_2 wird es ähnlich dem Piperidin (S. 866) zu einem Oxyd oxydirt. Nitrosoverbindung, F. 33°. Das Jodmethylat des n-**Methyltetrahydroïsochinolins** $C_9H_{10}N(CH_3)_2J$, F. 189°, bildet sich aus Jodmethyl und Tetrahydroïsochinolin; das n-Methyltetrahydroisochinolin, Kp. 212°, selber stellt man am besten durch Reduction des Isochinolinjodmethylates mit Cu und Salzsäure dar; durch Chromsäure wird es zu Phtalonmethylimid oxydirt (B. **37**, 1943). n-Aethyl- und n-Propyltetrahydroisochinolin liefern mit Jodessigsäure-l-menthylester je zwei stereoisomere Additionsproducte $C_9H_{10}N(R)(CH_2CO_2C_{10}H_{19})J$ von verschiedener optischer Drehung, aus denen durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd unter Abspaltung des Menthols je zwei Paare entgegengesetzt optisch active Betaïne der Formel $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\rangle N\left\langle\begin{matrix}R\\O-\\CH_2\end{matrix}\right\rangle CO$ hervorgehen. Es handelt sich also hier um eine Synthese optisch activer Stickstoffverbindungen (B. **41**, 456; **42**, 2138). n-**Benzoyltetrahydroisochinolin**, Kp.$_{60}$ 245° bis 250°, giebt durch Oxydation mit MnO_4K ω-Benzoylamidoaethyl-o-benzoësäure $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2 & CH_2\\COOH & NHCOC_6H_5\end{matrix}\right.$ (vgl. S. 865). Letzteres anhydrisirt sich leicht zum Benzoylderivat des **Hydroisocarbostyril**, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CO-NH\end{matrix}\right.$, F. 71° (B. **26**, 1220).

n,α-Dimethyltetrahydroisochinolin $C_9H_9(CH_3)NCH_3$, Kp.$_{20}$ 126°; n-**Methyl-α-benzyltetrahydroisochinolin** $C_9H_9(CH_2C_6H_5)NCH_3$, Kp.$_{12}$ 178°, ist die Stammsubstanz des *Laudanosins* (S. 928); es lässt sich nach der A. W. Hofmann'schen Methode (S. 865) zum o-Vinylstilben $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH:CHC_6H_5\\CH:CH_2\end{matrix}\right.$ aufspalten (B. **42**, 1750). Durch Oxydation mit Braunstein und verdünnter SO_4H_2 liefert es unter Abspaltung der Benzylgruppe in Form von Benzaldehyd ω-Methylamido-o-aethylbenzaldehyd, aus dem mit Säuren n-Methyldihydroisochinoliniumsalze gebildet werden (C. 1910 I, 185):

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2-\!-\!-CH_2\\CH(CH_2C_6H_5)NCH_3\end{matrix}\right. \rightarrow C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CHO\ \ NHCH_3\end{matrix}\right. \underset{NaOH}{\overset{HJ}{\rightleftarrows}} C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH{=}N(CH_3)J\end{matrix}\right.$$

Vgl. die Spaltung des Benzylisochinolinjodmethylats (S. 890) und der Dihydropyridine (S. 863). 2,3-**Dimethoxydihydroisochinolin** Kp.$_{24}$ 207°, entsteht analog aus Tetrahydropapaverin (C. 1909 II, 2178; 1910 I, 1258).

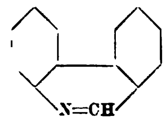
Tetrahydroisochinolin-β-carbonsäure $C_9H_{10}(CO_2H)N$, F. 311° unter Zerfall in CO_2 und Tetrahydroisochinolin, entsteht aus Phenylalanin, Methylal und conc. Salzsäure (B. **44**, 2034).

Diketotetrahydroisochinoline sind die Homophtalimide, Triketoderivate die Phtalonimide.

Zu den Abkömmlingen des Tetrahydroisochinolins gehören auch die später abzuhandelnden Alkaloïde: *Berberin, Hydrastin, Narcotin, Laudanosin* (S. 926 ff.).

V. Phenanthridin.

Als ein Benzoderivat sowohl des Chinolins als des Isochinolins kann man das Phenanthridin betrachten, welches sich auch aus dem Phenanthren (S. 657) durch Ersatz einer mittelständigen Methingruppe durch N ableiten lässt:



Phenanthridin ist isomer mit den Naphtochinolinen (S. 886).

Phenanthridine entstehen aus den Acidylderivaten des o-Amidodiphenyls durch Erhitzen (B. **29**, 1182):

$$\begin{matrix} C_6H_5\ OCH \\ C_6H_4\text{—}NH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_4\text{—}CH \\ C_6H_4\text{—}N \end{matrix};\quad \begin{matrix} C_6H_5\ OCCH_3 \\ C_6H_4\text{—}NH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_4\text{—}CCH_3 \\ C_6H_4\text{—}N \end{matrix}.$$

Phenanthridin $C_{13}H_9N$, F. 104°, Kp. über 360°, entsteht auch auf pyrogenem Wege aus Benzylidenanilin:

$$C_6H_5CH{=}NC_6H_5 \xrightarrow{-2H} C_6H_4CH{=}NC_6H_4,$$

sowie aus n-Methylcarbazol, ähnlich wie Pyridin aus n-Methylpyrrol (S. 848) und Chinolin aus α-Methylindol (S. 872 und B. **38**, 1950):

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!NCH_3 \xrightarrow{-2H} \begin{matrix} C_6H_4\text{—}CH \\ C_6H_4\text{—}N \end{matrix};$$

man erhält es ferner aus Phenanthridon durch Destillation mit Zinkstaub. Durch Oxydation mit Chlorkalk und Cobaltnitrat wird es wieder in Phenanthridon (B. **26**, 1964), durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in **Dihydrophenanthridin** $C_6H_4CH_2\text{—}NHC_6H_4$, F. 90°, übergeführt (A. **266**, 142).

ms.-Methyl-, Aethyl- und **Phenylphenanthridin**, F. 85°, 55° und 109° (B. **29**, 1184).

Phenanthridon $C_6H_4CO\text{—}NHC_6H_4$, F. 293°, entsteht aus Diphenaminsäure durch Behandeln mit Brom und Alkali:

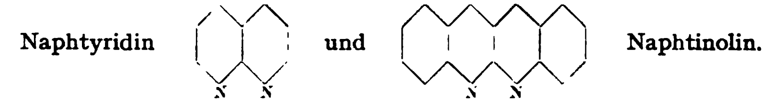
$$\begin{matrix} C_6H_4\text{—}C_6H_4 \\ CONH_2\ \ COOH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_4\text{—}C_6H_4 \\ NH_2\ \ COOH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_4\text{—}C_6H_4 \\ NH\text{—}CO \end{matrix}$$

sowie durch Umlagerung von o-Amidodiphenylenketon (S. 668) beim Schmelzen mit Kali, durch Umlagerung des Diphenylenketonoxims mittelst Chlorzink und schliesslich aus o-Diphenylurethan $C_6H_5C_6H_4NHCO_2C_2H_5$ durch Erhitzen mit Chlorzink (B. **26**, R. 712; **28**, R. 455; **29**, 230, 1188). Mit PCl_5 bildet Phenanthridon: Chlorphenanthridin $C_6H_4CCl{=}NC_6H_4$, F. 116°. **n-Methylphenanthridon** $C_{13}H_8ONCH_3$, F. 108°, entsteht auch aus Methylphenanthridiniumjodid $C_{13}H_9N.JCH_3$ mit Natronlauge neben dem mit Wasserdampf flüchtigen n-Methyldihydrophenanthridin $C_{13}H_{10}NCH_3$ (B. **35**,

2534); vgl. die Analogie mit den Pyridinium-, Chinolinium- und Isochinoverbindungen (S. 848 und 873).

α-**Naphtophenanthridon** $\begin{array}{l}C_{10}H_6.NH\\ \dot{C}_6H_4.\dot{C}O\end{array}$, F. 332°, und β-**Naphtophenanthridon** $\begin{array}{l}C_6H_4.NH\\ \dot{C}_{10}H_6.\dot{C}O\end{array}$, F. 338°, aus α- bez. β-Chrysodiphenaminsäure (S. 663), liefern bei der Destillation mit Zinkstaub α- und β-**Naphtophenanthridin**, F. 135° und 182° (A. **335**, 124).

VI. Naphtyridine, Naphtinoline. Durch den Zusammentritt zweier Pyridinkerne oder zweier Chinolinkerne in naphtalinähnlicher Weise entstehen die linium hypothetischen Grundkörper:



Das Naphtyridin ist metamer mit dem hypothetischen Grundkörper der Copyrine (S. 860).

Von dem Naphtyridin und Naphtinolin sind bisher nur folgende Derivate dargestellt worden:

α-**Oxy-γ-phenylnaphtyridin**, F. 150°, durch Condensation von α-Amidopyridin mit Benzoylessigester (C. 1911 I, 987):

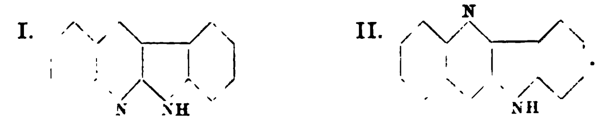
$$\begin{array}{l}CH{=}CH{-}CH\ \ C_6H_5CO.CH_2\\ \dot{C}H\ \ N{-}\dot{C}.NH_2\ +RO\dot{C}O\end{array} \rightarrow \begin{array}{l}CH{=}CH{-}C.C(C_6H_5){:}CH\\ \dot{C}H{=}N{-}\ddot{C}{-}N{=}\dot{C}(OH)\end{array}$$

Octohydronaphtyridin $C_8H_{14}N_2$, Platindoppelsalz, F. 227°, entsteht aus γ,γ-Diamidodipropylessigsäure (B. **26**, 2137):

$$\begin{array}{l}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2\\ \dot{N}H_2\qquad O{:}\dot{C}.OH\qquad \dot{N}H_2\end{array} \rightarrow \begin{array}{l}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2\\ \dot{N}{=}{=}{=}\dot{C}{-}{-}{-}\dot{N}H.\end{array}$$

Tetrahydronaphtinolin $C_{16}H_{14}N_2$, F. 212°, entsteht durch Reduction von o_2-Dinitrodibenzylessigsäure $\begin{array}{l}C_6H_4{-}CH_2{-}CH{-}CH_2{-}C_6H_4\\ \dot{N}O_2\quad\ \ O\dot{C}OH\quad\ \ \dot{N}O_2\end{array}$ (S. 603), in ähnlicher Reaction, wie das Naphtyridinderivat; durch Oxydation mit Quecksilberacetat geht es leicht in Dihydronaphtinolin $C_{16}H_{12}N_2$, F. 201°, dessen Salze stark grüne Fluorescenz zeigen, durch Reduction mit Natriumamalgam und Eisessig in Hexahydronaphtinolin $C_{16}H_{16}N_2(+1^1/_2H_2O)$, F. 128°, über (B. **27**, 2244).

VII. Chindoline entstehen durch Verschmelzung eines Chinolin- und Indolkernes. Es sind zwei isomere Chindoline bekannt, die als *peri*- (I) und *ana*-Chindolin (II) unterschieden werden können:



peri-**Chindolin**, F. 343°, entsteht durch Reduction von o,o'-Dinitrocyandibenzyl $NO_2C_6H_4CH_2CH(CN)C_6H_4NO_2$ mit alkohol. Schwefelammonium (S. 877 und B. **30**, 3020). Das isomere ana-**Chindolin**, F. 248°, wird durch Condensation von Indoxyl bez. Indoxylsäure mit o-Amidobenzaldehyd, sowie durch Reduction des **Dioxychindolins** $C_6H_4\!\left\langle\begin{array}{l}N{=}C{-}C_6H_4\\ C(OH){:}\dot{C}{-}\dot{N}(OH)\end{array}\right.$, F. über 300°, mittelst HJ und Phosphor gewonnen; letzteres entsteht durch Einwirkung alkohol.

Natronlauge auf o,o'-Dinitrobenzylmalonester. ana-**Chindolincarbonsäure** $C_{15}H_9N_2CO_2H$, entsteht durch Condensation von Indoxyl mit Isatinsäure in alkalischer Lösung, sowie unter intermediärer Bildung dieser Componenten durch Erhitzen von Indigo mit Natriumhydrosulfit und Alkali (B. **43**, 3489; 3512).

VIII. Acridingruppe.

Das Acridin stellt ein Anthracen dar, dessen eine mittlere CH-Gruppe durch Stickstoff ersetzt ist:

```
       8    ms    1
      CH    CH    CH
    //  \  /  \  /  \\
 7 CH    C  |  C     CH 2
    |    ||    ||    |
 6 CH    C  |  C     CH 3
    \\  /  \  /  \  //
      CH    N     CH
       5          4
```

Seine Beziehungen zum Chinolin und Pyridin ergeben sich aus der Oxydation zu Chinolindicarbonsäure und Pyridintetracarbonsäure (S. 882, 861).

Acridin findet sich im Rohanthracen des Steinkohlenteers, verschiedene seiner Abkömmlinge sind als Farbstoffe technisch wichtig. Synthetisch entstehen Acridine:

1. Aus Diphenylamin mit Carbonsäuren oder aus Acidyldiphenylaminen beim Erhitzen mit $ZnCl_2$, ähnlich wie die Phenanthridine aus Acidyl-o-amidodiphenylen (S. 894) (Bernthsen, A. **224**, 1):

$$C_6H_5\!-\!N(CHO)\!-\!C_6H_5 \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{CH}_{N}\rangle C_6H_4$$

Formyldiphenylamin — Acridin.

Diese Reaction gilt als Beweis für die Parabindung im Acridin. Mit den homologen Fettsäuren, aromatischen Säuren, auch Dicarbonsäuren und Diphenylamin entstehen Meso-(ms-)Derivate des Acridins (B. **18**, 690; **25**, R. 940), wie ms-Methyl-, ms-Phenyl-acridin, ms-Acridylbenzoësäure u. a. Wie Diphenylamin reagiren auch substituirte Diphenylamine (B. **24**, 2039), Ditolylamin, Phenylnaphtylamin und ähnliche Substanzen.

2. Verschiedene Acridinderivate sind aus o-Amidoderivaten des Di- und Triphenylmethans erhalten worden (B. **26**, 3085):

$$CH_2\langle{}^{C_6H_4NH_2}_{C_6H_5} \rightarrow CH\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}\rangle N,\quad C_6H_5CH\langle{}^{C_7H_5(NH_2)_2}_{C_7H_5(NH_2)_2} \rightarrow C_6H_5C\langle{}^{C_7H_5(NH_2)}_{C_7H_5(NH_2)}\rangle N;$$

ähnlich entstehen Naphtacridine durch Condensation von Aldehyden mit Anilinen und Naphtolen, sowie von o-Amidobenzylalkohol oder o-Amidobenzylchlorid mit Naphtolen oder Naphtylaminen (B. **36**, 1027; **38**, 3787; **39**, 2623; C. 1908 I, 384).

3. Naphtacridine werden auch aus o-Tolylnaphtylaminen durch Oxydation mit Schwefel oder PbO gewonnen (B. **37**, 2923; vgl. C. 1906 I, 58).

$$NH\langle{}^{C_6H_4.CH_3}_{C_{10}H_7} \longrightarrow N\langle{}^{C_6H_4}_{C_{10}H_6}\rangle CH.$$

4. Acridone (S. 899) entstehen, ähnlich wie Anthrachinon aus Benzoylbenzoësäure (S. 670), aus Arylanthranilsäuren (B. **26**, R. 712; **27**, R. 642; A. **355**, 318):

$$\underset{\text{Phenylanthranilsäure}}{C_6H_5\!\left\langle\begin{matrix}HOCO\\NH\end{matrix}\right\rangle\!C_6H_4} \longrightarrow \underset{\text{Acridon}}{C_6H_4\!\left\langle\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\right\rangle\!C_6H_4},$$

oder aber durch Einwirkung von Phenolen (Naphtolen u. s. w.) auf Acetanthranilsäure (B. **25**, 1983, 2740).

Aehnlich entstehen ms-Phenylacridine durch Wasserabspaltung aus o-Anilinobenzophenonen mittelst conc. SO_4H_2 (B. **39**, 298, 356):

$$C_6H_4\!\left\langle\begin{matrix}COC_6H_5\\NH\end{matrix}\right\rangle\!C_6H_5 \longrightarrow C_6H_4\!\left\langle\begin{matrix}C(C_6H_5)\\N\end{matrix}\right\rangle\!C_6H_4.$$

Die Acridine sind sehr beständige Substanzen, sie sind schwächere Basen als die Pyridine und Chinoline. Mit Jodalkyl vereinigen sie sich zu Alkylacridiniumjodiden, welche sich ähnlich verhalten wie die Pyridinium-, Chinolinium- und Isochinoliniumjodide (S. 848, 873, 890), z. B. durch alkalisches Ferridcyankalium in n-Alkylacridone umgewandelt werden. Durch Reduction bilden die Acridine: Dihydroacridine, die sehr leicht wieder in die Acridine zurückgehen.

Acridin $C_{13}H_9N$, F. 110°, sublimirt schon bei 100°, seine Lösungen fluoresciren blau; es ist isomer mit Phenanthridin und den Naphtochinolinen. Ausser nach den allgemeinen Reactionen entsteht es auch durch Erhitzen von Diphenylamin mit Chloroform und $ZnCl_2$ auf 200° (B. **17**, 101), aus Acridon durch Destillation mit Zinkstaub (B. **26**, R. 714) u. a. Durch Oxydation mit MnO_4K wird es in *Acridinsäure* oder Chinolin-α,β-dicarbonsäure übergeführt, woraus für Chinolin und Pyridin die Diagonalformel (S. 843, 869) gefolgert wurde (Riedel, B. **16**, 1612). Durch Oxydation der Acridiniumverbindungen (s. u.) wird der heterocyclische Kern gespalten unter Bildung von Abkömmlingen der Phenylaminobenzoësäure $C_6H_5.NH.C_6H_4.COOH$.

Mit Halogenen bildet das Acridin in Chloroform- oder Schwefelkohlenstofflösung lockere Additionsproducte der Formel $C_{13}H_9N(Hlg)_2$, die durch Wasser, z. T. schon beim Aufbewahren unter Abspaltung des Halogens das Acridin zurückbilden; Dichlorid, F. 240°, Dibromid, F. 187°, Dijodid, F. 145° (C. 1904 II, 1059).

Pheno-1,2-naphtacridin $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH[\alpha]\\N\ [\beta]\end{matrix}\right\}C_{10}H_6$, F. 131°, aus Formaldehyd, Anilin und β-Naphtol oder aus o-Amidobenzylalkohol oder o-Amidobenzylchlorid mit β-Naphtol (B. **35**, 2670; **37**, 3078), sowie aus o-Tolyl-β-naphtylamin durch Oxydation mit PbO. **Pheno-2,1-naphtacridin** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH[\beta]\\N\ [\alpha]\end{matrix}\right\}C_{10}H_6$, F. 108°, durch Oxydation von o-Tolyl-α-naphtylamin mit PbO (B. **37**, 2922). Bemerkenswert ist die Bildung von Pheno-1,2- und -2,1-naphtacridin auf pyrogenem Wege aus Benzyliden-β- bez. -α-naphtylamin $C_6H_5CH{:}NC_{10}H_7$, während Benzylidenanilin unter gleichen Bedingungen nicht Acridin, sondern Phenanthridin liefert (S. 894).

Von den theoretisch möglichen sechs Dinaphtacridinen sind vier dargestellt (C. 1906 II, 1505): 1,2-2',1'-**Dinaphtacridin** $C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}[\beta]N\ [\alpha]\\ [\alpha]CH[\beta]\end{matrix}\right\}C_{10}H_6$, F. 228°, und 1,2-1',2'-**Dinaphtacridin** $C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}[\beta]N\ [\beta]\\ [\alpha]CH[\alpha]\end{matrix}\right\}C_{10}H_6$, F. 216°, aus Trioxymethylen und β-Naphtol mit α- bez. β-Naphtylamin (B. **36**, 1027),

2,1-2',1'-**Dinaphtacridin** $C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}[\alpha]N\ \ [\alpha]\\ [\beta]\dot{C}H[\beta]\end{matrix}\right\}C_{10}H_6$, F. 185°, aus Methylenchlorid und α-Naphtylamin. Das vierte Isomere, das 1,2-2',3'-**Dinaphtacridin** $C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}[\beta]N\ \ [\beta]\\ [\alpha]\dot{C}H[\beta]\end{matrix}\right\}C_{10}H_6$, F. 203°, ist durch Zinkstaubdestillation aus dem entsprechenden Dinaphtacridon gewonnen worden (B. **34**, 4146; vgl. auch B. **35**, 4164). **Diphenanthacridin**, aus Methylenchlorid und 9-Amidophenanthren (C. 1908 II, 2013).

ms-Methylacridin $C_{13}H_8(CH_3)N$, F. 114°, aus Acetyldiphenylamin bildet ähnlich dem Chinaldin (S. 876) und Picolin (S. 849) mit Benzaldehyd und Chloral Condensationsproducte: $C_{13}H_8NCH_2CH(OH)C_6H_5$, F. 197° (B. **38**, 2840) und $C_{13}H_8NCH_2CH(OH)CCl_3$; letzteres liefert mit Alkalien ms-Acridylacrylsäure $C_{13}H_8NCH{:}CHCOOH$; durch MnO_4K wird diese zu Acridylaldehyd $C_{13}H_8NCHO$ und weiter zur ms-Acridylcarbonsäure $C_{13}H_8$ NCOOH oxydirt (B. **20**, 1541). ms-**Benzylacridin** $C_{13}H_8(CH_2C_6H_5)N$, F. 173°, aus Diphenylamin mit Phenylessigsäure und $ZnCl_2$ bei 200° (B. **37**, 1565).

ms-**Phenylacridin** $C_{13}H_8(C_6H_5)N$, F. 181°, aus Diphenylamin und Benzoësäure, krystallisirt aus Benzol mit Krystallbenzol. p-**Dimethylamido**-ms-**phenylacridin** $(C_{13}H_8N)C_6H_4N(CH_3)_2$, F. 279°, durch Condensation von Acridon und Dimethylanilin mittelst $POCl_3$ (B. **40**, 4795). **Oxy-ms-phenylacridine** s. C. 1904 II, 1509. ms-**Acridinbenzoësäure** $N(C_6H_4)_2CC_6H_4COOH$, F. 347°, entsteht aus Diphenylamin und Phtalsäure; durch Erhitzen mit Jodmethyl wird sie in das HJ-Salz ihres Methylesters, F. 173°, übergeführt (B. **37**, 1007). Durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure wird sie zu einer Verbindung condensirt, die einen combinirten Acridin- und Anthrachinonkern enthält: $\begin{matrix}C_6H_4.\dot{C}\text{———}C_6H_4\\ \dot{C}O\text{—}\dot{C}_6H_3.\dot{N}\end{matrix}$; dieselbe ensteht auch aus α-Anilidoanthrachinon und steht in ihrem Bau und Verhalten den Coeroxenen (S. 841) nahe (C. 1902 II, 368; A. **348**, 242).

Chrysanilin, ms-p-Amidophenyl-2-amidoacridin

$NH_2C_6H_3\Big\langle\begin{matrix}C(C_6H_4NH_2)\\ N\text{———————}\end{matrix}\Big\rangle C_6H_4$, F. 268°, ist der Hauptbestandteil des Farbstoffs **Phosphin**, der bei der Rosanilinfabrikation (S. 560) als Nebenproduct auftritt. Die Salze sind rot, fluoresciren in Lösung gelbgrün und färben Seide und Wolle schön gelb. Die Bildung des Chrysanilins aus Pararosanilin verläuft nach dem Schema der Bildungsweise 2 (S. 896) der Acridine.

Gelbe bis orangerote Farbstoffe sind auch eine Reihe anderer Aminoderivate des Acridins, ms-Phenylacridins und der entsprechenden Alkylacridiniumsalze (B. **34**, 4307): z. B. **Acridingelb**, 2,7-*Dimethyl*-3,6-*diaminoacridin*, welches aus Tetraminoditolylmethan durch Erhitzen mit Salzsäure und Oxydation mit Eisenchlorid entsteht; **Benzoflavin**, ms-Phenyldiamido-2,7-dimethylacridin, F. 231°, welches aus Benzaldehyd und m-Toluylendiamin entsteht (B. **32**, 2352).

Hydroacridine: ms-**Dihydroacridin** $NH(C_6H_4)_2CH_2$, F. 168°, entsteht aus Acridin mit Zinkstaub und Salzsäure; es ist ***nicht*** mehr basisch und reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Rückbildung von Acridin. Es ist im Steinkohlenteer nachgewiesen worden (B. **42**, 1178). n-**Methyl**- und n-**Phenyldihydroacridin**, F. 96° und 119°, durch Reduction der entsprechenden Acridone (B. **39**, 2720; **40**, 2515). Eine Anzahl von alkylirten ms-Dihydroacridinen sind durch Umsetzung von Acridinjodalkylaten mit Alkylmagnesiumhaloiden erhalten worden: n-**Methyl-ms-methyl-**, **-aethyl-**, **-benzyl-** und **-phenyldihydroacridin** $CH_3N(C_6H_4)_2CHR$, F. 138°, 72°, 108° und 104°;

durch Oxydation mit Jodlösung gehen diese Dihydroacridine in die Jodmethylate der ms-Alkylacridine über, die von neuem mit Alkylmagnesiumhaloïden umgesetzt werden können (B. **42**, 1746).

Bz-Tetrahydroacridine sind durch Uebertragung der Chinolinsynthesen 2 und 4c (S. 870 u. 871) auf cyclische Ketone der Hexamethylenreihe dargestellt worden: 1. durch Condensation von Cyclohexanonen mit aromatischen o-Amidoaldehyden und -ketonen, 2. durch Condensation α-acylirter Cyclohexanone mit Anilin und dessen Homologen (A. **377**, 70). Bz-**Tetrahydroacridin** $C_6H_4\langle{}^{CH}_{N}\rangle C_6H_8$, F. 55°, liefert bei der Destillation über Bleioxyd Acridin.

Alkylacridiniumverbindungen: **Acridinjodmethylat** $C_{13}H_9N(CH_3J)$ gleicht in seinen Umwandlungen den Jodalkylaten des Pyridins, Chinolins und Isochinolins (S. 848, 873 u. 890); mit Natronlauge entsteht durch Umlagerung der unbeständigen Acridiniumbase das **n-Methyldihydroacridol** (B. **37**, 576), das mit Säuren die Acridiniumsalze regenerirt, durch alkalische Ferricyankalilösung in n-Methylacridon, durch Erwärmen mit Natronlauge allein in ein Gemisch von n-Methyldihydroacridin und n-Methylacridon umgewandelt wird (B. **35**, 2534):

$$\overline{CH(C_6H_4)_2N}\langle{}^{J}_{CH_3} \underset{HJ}{\overset{NaOH}{\rightleftarrows}} {}^{HO}_{H}\rangle C(C_6H_4)_2NCH_3 \longrightarrow \begin{cases} H_2C(C_6H_4)_2NCH_3 \\ OC(C_6H_4)_2NCH_3 \end{cases}.$$

Aus ms-Phenylacridinjodmethylat entsteht analog **n-Methyl-ms-phenylhydracridol** ${}^{C_6H_5}_{HO}\rangle C(C_6H_4)_2NCH_3$, das auch durch Vereinigung von n-Methylacridon mit Phenylmagnesiumbromid gewonnen wird und mit Säuren ebenfalls die Acridiniumsalze regenerirt (B. **37**, 575). Aus ms-Benzylacridinjodmethylat erhält man statt des Hydracridols: **n-Methyl-ms-benzylidenhydracridin** $C_6H_5CH{:}C(C_6H_4)_2NCH_3$, F. 141°, das leicht in Benzaldehyd und n-Methylacridon spaltbar ist (B. **37**, 1564). Eigentümlich ist das Verhalten des ms-Acridinbenzoësäureesters, dessen Jodmethylat mit Natronlauge **n-Methylhydracridolbenzoësäurelacton**, F. 245°, giebt, welches mit Salzsäure wieder das Chlormethylat der Acridinbenzoësäure liefert (B. **37**, 1002):

$$\begin{matrix} COOCH_3 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!-\!\overline{C(C_6H_4)_2N}\langle{}^{J}_{CH_3} \rightarrow \begin{matrix} CO.O \\ C_6H_4 \end{matrix}\rangle C(C_6H_4)_2NCH_3 \rightarrow \begin{matrix} CO_2H \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!-\!\overline{C(C_6H_4)_2N}\langle{}^{Cl}_{CH_3}.$$

Mit Alkylmagnesiumhaloïden geben die Acridinjodalkylate alkylirte ms-Dihydroacridine (s. o.), mit Cyankali n-Alkyl-ms-cyandihydroacridine (B. **42**, 1746; **44**, 2052):

$${}^{CN}_{H}\rangle C(C_6H_4)_2NCH_3 \xleftarrow{KCN} \overline{CH(C_6H_4)_2N}\langle{}^{J}_{CH_3} \xrightarrow{CH_3MgJ} {}^{CH_3}_{H}\rangle C(C_6H_4)_2NCH_3.$$

Acridon, *Ketodihydroacridin* $C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C_6H_4$, F. 354°, destillirbar, entsteht aus Phenylanthranilsäure mit SO_4H_2 bei 100° und durch trockene Destillation des Salicylsäureanilids, wobei man wohl annehmen muss, dass sich letzteres zunächst in Phenylanthranilsäure umlagert; die Salicyltoluide geben ebenso methylirte Acridone (B. **29**, 1189). Bemerkenswert ist auch die Bildung des Acridons durch Umlagerung des c-Phenylanthranils (S. 546) beim Erhitzen für sich, oder durch gleichzeitige Einwirkung von conc. SO_4H_2 und salpetriger Säure (B. **42**, 592, 1716): $C_6H_4\langle{}^{C(C_6H_5)}_{N}\rangle O \rightarrow C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C_6H_4$; vgl. die Umwandlung von c-Methylanthranil in Indoxyl (S. 263). Mit Jodmethyl und Alkali giebt Acridon **n-Methylacridon** $CO(C_6H_4)_2NCH_3$, F. 203°,

dessen Bildung aus Acridinjodmethylat oben erwähnt wurde. Mit Schwefelphosphor entsteht **Thioacridon** $CS(C_6H_4)_2NH$ oder $HS.C(C_6H_4)_2N$, F. 275°, welches auch aus Acridin durch Erhitzen mit Schwefel erhalten wird, sauren Character hat und mit Alkali und Halogenalkyl am Schwefel alkylirt wird: **Acridinmethylsulfid** $N(C_6H_4)_2CSCH_3$, F. 114°. Mit PCl_5 gibt Acridon ebenso wie Thioacridon: ms-**Chloracridin** $N(C_6H_4)_2CCl$, F. 119°; ms-**Bromacridin**, F. 116°, aus Thioacridon mit Bromphosphor; ms-**Jodacridin**, F. 169°, aus Bromacridin mit NaJ (J. pr. Ch. [2] **64**, 471). Erhitzt man das n-Methylacridon mit PCl_5, so entsteht ms-Chloracridiniumchlormethylat $C_{13}H_8ClN(CH_3.Cl)$, F. 73°, das sich mit Anilin zu ms-Anilidoacridiniumchlormethylat umsetzt; die letzterem entsprechende Ammoniumbase giebt unter H_2O-Abspaltung n-**Methylacridonanil** $C_6H_5N{:}C(C_6H_4)_2NCH_3$, F. 163° (B. **32**, 1309). Durch Erhitzen mit Zinkstaub liefert das Acridon: Acridin, mit Na und Alkohol: Dihydroacridin. Ueber die Reduction von n-Methylacridon s. B. **42**, 1176. n-**Phenylacridon** $CO(C_6H_4)_2NC_6H_5$, F. 276°, aus Diphenylanthranilsäure und conc. SO_4H_2 (B. **40**, 2450).

Aehnlich wie Acridon entstehen: 4-**Methylacridon** $CH_3C_6H_3\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C_6H_4$, F. 346°; 2-**Methylacridon**, F. 338°; 2,4-**Dimethylacridon**, F. 297° (B. **27**, R. 642; A. **355**, 318); **Phenonaphtacridon** $C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C_{10}H_6$, **Dinaphtacridone** $C_{10}H_6\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C_{10}H_6$ (s. B. **25**, 2744). **Anthrachinonacridon** s. A. **380**, 336.

Bz-**Tetrahydroacridon** $C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C_6H_8$, F. 358°, durch Condensation von Cyclohexanon mit Anthranilsäure (B. **42**, 621). **Dekahydroacridindion** $CH_2(C_6H_6O)_2NH$, aus Methylenbisdihydroresorcin (S. 542) mit alkohol. NH_3, giebt durch Erhitzen mit Zinkstaub Acridin, durch Oxydation mit N_2O_3: **Octohydroacridindion**, F. 141° (A. **309**, 353).

Eigentümliche Acridinderivate wurden durch Condensation von Acidylcarbazolen gewonnen (B. **24**, R. 829; **25**, R. 114):

Benzoylcarbazol (C_6H_5, CO, N) ⟶ (C_6H_5, C, N) ms-Phenylcarbazacridin, F. 186°.

Durch Verknüpfung des Acridinkerns mit einem oder zwei Pyridin- oder Chinolinkernen entstehen Verbindungen, die man als **Pyracridine** und **Chinacridine** bezeichnen kann:

Dipyracridin (N, N, CH, N) — 3,2-Chinacridin (N, CH, CH, N) — 2,1-Chinacridin. (N, CH, CH, N)

Dipyracridin, F. 303°, entsteht durch Condensation von Methylenchlorid mit 3-Amidochinolin; α- und β-**Naphtopyracridin**, F. 268° und 220°, aus Methylenchlorid mit 3-Amidochinolin und α- bez. β-Naphtol (vgl. Acridinsynthese 2 S. 896) (C. 1909 II, 2177).

3,2-**Chinacridin**, gelbe Nadeln, F. 245°, entsteht aus dem synthetisch aus p-Phenylendianthranilsäure mit conc. SO_4H_2 gewonnenen 3,2-**Chinacridon** $C_6H_4\langle{}^{NH}_{CO}\rangle C_6H_2\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C_6H_4$, gelbe Nadeln, F. 394°, durch Reduction zum **Dihydrochinacridin**, rote Nadeln, F. 243°, mittels Na und Alkohol und darauffolgender Oxydation mit $FeCl_3$ oder Salpetersäure. Das Chinacridon liefert durch Oxydation mit PbO_2 in Benzol bei Gegenwart von Eisessig unter Verlust von 2 H-Atomen das chinonartig gebaute **Dehydrochinacridon** $C_6H_4\langle{}^{N}_{CO}\rangle C_6H_2\langle{}^{CO}_{N}\rangle C_6H_4$; dasselbe bildet blauschwarze Blättchen, die sich in Benzol mit dunkelblauer Farbe lösen, und besitzt auffallend stark oxydirende Eigenschaften (B. **39**, 1693; **40**, 2522; **43**, 2209).

Das isomere 2,1-**Chinacridin**, F. 213°, wird durch Zinkstaubdestillation aus dem **Oxychinacridon** gewonnen, das beim Erhitzen von Phloroglucin mit Anthranilsäure entsteht:

$$2C_6H_4\langle{}^{COOH}_{NH_2} + C_6H_6O_3 \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C_6H(OH)\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C_6H_4.$$

In ähnlicher Weise condensirt sich Phloroglucin mit o-Amidobenzaldehyd zum **Oxychinacridin**, granatschwarze Nadeln, F. 360°; daneben entsteht durch Vereinigung von 1 Mol. Phloroglucin mit 3 Mol. o-Amidobenzaldehyd das sog. **Phlorchinyl**, 2,1-4,3-*Dichinacridin* $C_6\left(\langle{}^{N}_{CH}\rangle C_6H_4\right)_3$, gelbbraune Nadeln, F. 403°, ein Ringhomologes des Phenotripyridins (S. 888) (B. **29**, 76; **39**, 385). Ueber **Diacridine** s. B. **39**, 2650.

IX. Anthrapyridine. Mit Acridin isomer sind α- und β-Anthrapyridin:

α-**Anthrapyridin** $C_{13}H_9N$, F. 275°, entsteht durch Reduction von α-**Anthrapyridinchinon** $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_5H_3N$, F. 280°, welches aus β-Benzoylpicolinsäure durch Condensation mit Schwefelsäure gewonnen wird. Ebenso entsteht β-**Anthrapyridin**, F. 166°, aus β-**Anthrapyridinchinon**, dem Condensationsproduct von γ-Benzoylnicotinsäure (B. **28**, 1658).

Pflanzenalkaloïde[1].

Als Alkaloïde bezeichnete man früher alle in den Pflanzen vorkommenden N-haltigen Substanzen von basischem alkaliähnlichem Charakter, oder Verbindungen derselben, aus denen die Basen abgeschieden werden können. Viele derartige Verbindungen, wie *Betaïn, Asparagin, Coffeïn, Theobromin* (siehe Bd. I), *Hordenin* (S. 308), *Adrenalin* (S. 357), *Stachhydrin* (S. 732) u. a. sind ihrer Constitution entsprechend bei den verschiedenen Amidderivaten abgehandelt worden. Die meisten anderen näher erforschten Alkaloïde sind als Derivate des

[1]) Vgl. die Pflanzenalkaloïde und ihre chemische Constitution von Amé Pictet; deutsch von Rich. Wolffenstein; Berlin 1900 (II. Aufl.).

Pyridins, Chinolins und Isochinolins erkannt worden, und man beschränkt meist auf diese die Bezeichnung Pflanzenalkaloïde.

Uebrigens sind mehrere der im Folgenden abgehandelten Alkaloïde Derivate auch anderer heterocyclischer Kerne, z. B. erweist sich das *Morphin* (S. 922), das am längsten bekannte aller Alkaloïde, als Abkömmling eines complicirten, bisher auf synthetischem Wege nicht darstellbaren heterocyclischen Kernes, das *Hygrin* (S. 913) ist ein Derivat des Pyrrolidins, das *Pilocarpin* ein Derivat des Glyoxalins u. a. m. Allgemeiner definirt man demnach als Pflanzenalkaloïde: »in der Natur vorkommende, basische Verbindungen, in welchen mindestens ein Atom N in einem cyclischen System enthalten ist« (Ladenburg, A. **301**, 117 Anm.).

Diese Pflanzenalkaloïde sind meist die wirksamen Bestandteile der als Heilmittel oder Gifte officinellen Pflanzendrogen. Ihrer mannigfaltigen, oft ungemein merkwürdigen physiologischen und pharmakologischen Eigenschaften halber bilden sie eine der interessantesten Körperklassen unter den Kohlenstoffverbindungen.

Vorkommen. Die Mehrzahl der Pflanzenalkaloïde findet sich in *Dicotyledonen*, von den im folgenden beschriebenen Alkaloïden sind nur die Alkaloïde der *Betelnuss*, das wenig untersuchte *Colchicin* und das *Veratrin* Producte von *Monocotyledonen*; ebenso scheinen in den grossen Familien der *Compositen* und *Labiaten* nur selten Alkaloïde enthalten zu sein. Die Alkaloïde sind in den Pflanzen meist mit häufig vorkommenden Pflanzensäuren wie *Aepfelsäure*, *Citronensäure* oder *Aconitsäure* und *Gerbsäure* verbunden. Manche werden von Säuren begleitet, die gewöhnlich in Gemeinschaft mit bestimmten Alkaloïden auftreten, z. B. sind die Opiumalkaloïde an *Meconsäure* (S. 836), die Chinaalkaloïde an *Chinasäure* (S. 455) gebunden. Ueber die Entstehung der Alkaloïde in den Pflanzen vgl. Bull. soc. ch. [3] **35**, XV; B. **44**, 2032.

Die ihrer pharmakologischen Eigenschaften wegen geschätzten Pflanzenalkaloïde sind Gegenstand technischer Gewinnung, ihnen stellen sich künstlich bereitete Kohlenstoffverbindungen von ähnlicher physiologischer Wirkung zur Seite, so dem Chinin das Antipyrin (S. 779); dem Atropin einige Tropeïne (S. 910) und das Euphtalmin (S. 867); dem Cocaïn das Eucaïn (S. 868) u. a. m.

Einige Alkaloïde sind sauerstofffrei und dann meist flüssig und flüchtig: wie Coniin, Nicotin und Sparteïn; die meisten jedoch enthalten Sauerstoff, sind feste Körper und nicht flüchtig. Viele sind tertiäre Amine, einige dagegen, gleich den hydrirten Pyridinbasen (S. 903), sind secundäre Amine; manche sind Ammoniumbasen. Alle diese Basen werden aus ihren Lösungen durch Gerbsäure, Phosphormolybdänsäure, Platinchlorid und viele Doppelsalze, wie $HgJ_2.KJ$, gefällt (vgl. C. 1899 I, 1227, 1246; II, 683; 1909 I, 949 u. a. O.). Aus diesen Verbindungen können durch Alkalien wieder die Basen abgeschieden werden.

Die Alkaloïde besitzen einen mehr oder weniger bitteren Geschmack. Die meisten Alkaloïde sind optisch activ. Mit Chlorwasser, Salpetersäure oder conc. Schwefelsäure geben manche Alkaloïde charakteristische Färbungen.

Pyridingruppe der Pflanzenalkaloïde.

Piperin $CH_2\langle{CH_2-CH_2 \atop CH_2-CH_2}\rangle N.CO.CH:CH.CH:CH[1]C_6H_3\{{[3]O \atop [4]O}\rangle CH_2$ = $C_{17}H_{19}NO_3$, F. 128°, findet sich in den verschiedenen Pfefferarten, den Früchten von *Piper nigrum* und *Piper longum*. Es zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in Piperidin (S. 864) und Piperinsäure (S. 416); es löst sich mit dunkelroter Farbe in conc. Schwefelsäure.

Die beiden Spaltungsproducte des Piperins hat man aus den Elementen aufbauen und durch Einwirkung von Piperinsäurechlorid auf Piperidin die Synthese des Piperins selbst bewirken können (B. **27**, 2958). Die Synthese des Coniins hat die Synthese des Piperidins zur Voraussetzung, die letztere findet sich schematisch bei dem Coniin dargestellt. Aus synthetisch bereiteten α-Alkyl- und α-Phenylpiperinsäuren wurden mit Hilfe der Chloride künstliche Piperine gewonnen (B. **28**, 1195); Tetrahydropiperin $C_{17}H_{23}NO_3$, $Kp._{16}$ 280° s. B. **44**, 2942.

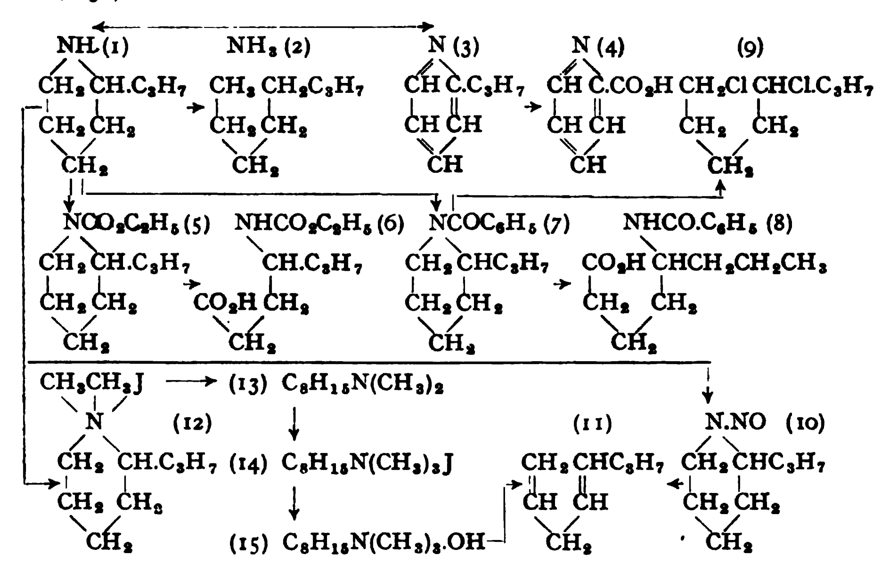
α-Coniin, d,α,n-*Propylpiperidin* $C_8H_{17}N = CH_2\langle{CH_2-CH \atop CH_2-CH_2}{-CH_2CH_2CH_3 \atop \rangle NH}$ Kp. 165,8°, D_{20} 0,844, $[\alpha]_D^{19°} = +15,7°$, findet sich neben n-Methylconiin, Kp. 176°, γ-Coniceïn, $CH_2\langle{CH=C(C_3H_7) \atop CH_2-CH_2}\rangle NH$, Kp. 172° (B. **38**, 3094; Synthese: B. **42**, 4059), Conhydrin und Pseudoconhydrin (S. 905) im Fleckschierling *Conium maculatum*, besonders in den Samen; über die Trennung dieser Alkaloïde vgl. B. **38**, 3108. Das Coniin bildet eine farblose Flüssigkeit von betäubendem Geruch und ist ein sehr heftiges Gift.

Geschichte: Das Coniin wurde 1827 von Giesecke entdeckt, 1881 stellte A. W. Hofmann die Moleculargrösse des Coniins fest und zeigte 1884, dass es durch Destillation über Zinkstaub in Conyrin oder α-Propylpyridin übergeht, von dem er durch Oxydation zu Picolinsäure die α-Stellung der Propylgruppe bewies. Die Synthese des optisch inactiven Coniins, seine Spaltung in d- und l-Coniin und damit die erste, vollständige Synthese eines optisch activen Pflanzenalkaloïds gelang 1886 Ladenburg (B. **22**, 1403).

Die nachfolgenden Schemata veranschaulichen den Abbau des Coniins, der dem des Piperidins (S. 865) entspricht und den Aufbau, der den Aufbau des Piperidins und Pyridins zur Voraussetzung hat.

Abbau des Coniins: Die Reduction des natürlichen d-Coniins (1) mit Jodwasserstoffsäure spaltet es in n-Octan (2) und Ammoniak (B. **18**, 13). Die Destillation über Zinkstaub führt zu Conyrin (3) oder α,n-Propylpyridin, welches durch Reduction mit Natrium und Alkohol in das inactive [d + l]-Coniin, durch Oxydation in Picolinsäure (4) oder Pyridin-α-carbonsäure übergeht. Das Conylurethan (5) giebt durch Oxydation mit Salpetersäure: Carbaethoxylconiinsäure oder γ-Carboxaethylamido-n-heptansäure (6) (B. **15**, 1947), die mit Salzsäure erhitzt Coniinsäure bildet; das Benzoylconiin (7) liefert durch Oxydation mit MnO_4K: Benzoylhomoconiinsäure oder δ-Benzoylamido-n-octansäure (8) neben Benzoyl-α-amidovaleriansäure (B. **19**, 592); durch Behandlung mit PCl_5 wird das Benzoylconiin zu 1,5-Dichloroctan (9) aufgespalten (B. **39**, 4365). Salpetrige Säure wandelt das Coniin in Nitrosoconiin (10) um, das mit Phosphorpentoxyd erhitzt in Wasser, Stickstoff und Conylen (11) zerfällt. Mit Jodmethyl liefert Coniin: Dimethylconiiniumjodid (12), das durch Natronlauge in sog. Dimethylconiin $C_8H_{15}N(CH_3)_2$ (13) übergeht; letzteres ist nicht einheitlich, sondern besteht neben wenig Methyl-

coniin aus dem Gemenge zweier isomerer Basen, welche durch Spaltung des Piperidinrings einerseits zwischen N und dem α-C-Atom und andrerseits zwischen N und dem α_1-C-Atom entstanden sind; sie verbinden sich mit Jodmethyl zu Jodiden (14), die mit Silberoxyd das sog. Trimethylconiinium-oxydhydrat $C_8H_{15}.N(CH_3)_3(OH)$ (15) liefern, das sich bei der Destillation in Wasser, Trimethylamin und Conylen (11) spaltet. Mit Jodwasserstoff verbindet sich das Dimethylconiin energisch; durch Reduction des Hydrojodids entsteht ein Gemenge zweier gesättigter Basen, deren eine mittelst des Jodmethylats mit Dimethyl-norm-octylamin identificirt wurde (A. **298**, 131):



Aufbau des Coniins (B. **22**, 1404; **40**, 3734). Man geht aus von der Synthese des Glycerins, die sich entweder von der Essigsäure oder von dem Nitromethan aus (vgl. Bd. I) bewerkstelligen lässt. Glycerin wird in Allylbromid umgewandelt. Bromwasserstoff und Allylbromid vereinigen sich zu Trimethylenbromid, letzteres giebt durch Trimethylencyanid, Pentamethylendiamin, aus dem durch Abspaltung von Ammoniak Piperidin entsteht. Piperidin lässt sich zu Pyridin oxydiren, dessen Jodmethylat sich bei 300° in α-Picolinjodhydrat umwandelt. α-Picolin condensirt sich mit Paraldehyd zum α-Methylpicolylalkin, das durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Jodwasserstoffsäure und Zinkstaub in α-n-Propylpyridin, oder durch Erhitzen mit conc. Salzsäure in α-Propenylpyridin übergeführt wird, welch letzteres auch direct durch Erhitzen von α-Picolin mit Paraldehyd auf hohe Temperaturen erhalten werden kann. Durch Reduction von α-Propyl- oder α-Propenylpyridin mit Natrium und Alkohol gewinnt man das inactive Coniin.

Aus der Lösung des rechtsweinsauren inactiven Coniins scheidet sich zuerst das d-weinsaure d-Isoconiin aus, das mit Alkalilauge zerlegt das d-Isoconiin $[\alpha]_D = +17{,}85°$, liefert, das sich von dem d-Coniin nur durch sein höheres Drehungsvermögen unterscheidet und beim Erhitzen auf 300° ein mit dem natürlichen Coniin identisches Coniin giebt. Da auch die Rechtsweinsäure aus synthetisch dargestellter Traubensäure gewonnen werden kann, so ist die Synthese des Coniins eine vollständige:

$$CS_2 \rightarrow CCl_4 \rightarrow \begin{matrix} CCl_2 \\ \| \\ CCl_2 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CO_2H \\ | \\ CCl_3 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CO_2H \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

$$\rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2Br \end{matrix}$$

$$\rightarrow \begin{matrix} CH_2CN \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2CN \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_2CH_2NH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2CH_2NH_2 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} NH \\ CH_2 \quad CH_2 \\ CH_2 \quad CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} N \\ CH \quad CH \\ CH \quad CH \\ CH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_3\ J \\ N \\ CH \quad CH \\ CH \quad CH \\ CH \end{matrix}$$

$$\rightarrow \begin{matrix} N \\ CH \quad C{-}CH_3 \\ CH \quad CH \\ CH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} N \\ CH \quad C{-}CH{=}CH.CH_3 \\ CH \quad CH \\ CH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} NH \\ CH_2 \quad CH.CH_2CH_2CH_3 \\ CH_2 \quad CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} = [d+l]\text{-Coniin.}$$

d-Coniinchlorhydrat, F. 218°. **Nitroso-d-coniin**, hellgelbes Oel. **d-Conylurethan**, Kp. 245°. **Benzoyl-d-coniin**, dickes Oel, $Kp._{16}$ 204°.

Das inactive r- (racemische) oder (d+l)-Coniin und das l-Coniin verhalten sich chemisch und physiologisch wie das d-Coniin. Inactives Coniin wird am besten durch Reduction des γ-Coniceïns (S. 903) dargestellt (B. **29**, 1956).

Neben dem Coniin finden sich im Schierling die beiden isomeren sauerstoffhaltigen Alkaloïde, das Conhydrin, F. 120°, Kp. 226°, und das Pseudoconhydrin, F. 106°, Kp. 236°. Ersteres ist als eine der optisch activen Formen des α-Aethylpiperylalkins $(C_5H_9NH)CH(OH)CH_2CH_3$ (S. 868), letzteres wahrscheinlich als ein im Piperidinkern hydroxylirtes Coniin aufzufassen. Durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Jodwasserstoffsäure und Zinkstaub wird das Conhydrin in l-Coniin, das Pseudoconhydrin in d-Coniin umgewandelt. Aus dem Conhydrin entsteht durch Wasserabspaltung mittels P_2O_5 oder conc. Salzsäure neben geringen Mengen des natürlich vorkommenden γ-Coniceïns (S. 903), das mit diesem isomere β-Coniceïn = l,α-Propenylpiperidin $(C_5H_9NH)CH{:}CH.CH_3$, in zwei wahrscheinlich stereoisomeren Formen (vgl. S. 867). Das aus diesem durch Anlagerung von HJ entstehende Jodid liefert beim Behandeln mit Alkali durch intramolekulare Alkylirung das tertiäre, gesättigte, bicyclische ε-Coniceïn $\begin{matrix} CH_2.CH_2.CH{-}CH_2 \\ CH_2.CH_2.N{-\!-}CHCH_3 \end{matrix}$. Mit diesen Basen isomer ist endlich das δ-Coniceïn $\begin{matrix} CH_2.CH_2.CH.CH_2 \\ CH_2.CH_2.N{-}CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH_2$, das aus dem Coniin durch Bromirung mit Hypobromit und darauffolgende Abspaltung von HBr mittelst conc. SO_4H_2 ge-

wonnen worden ist; vgl. die entsprechenden optisch inactiven Formen dieser Basen (S. 868) (B. **42**, 94, 929).

Trigonellin, *Nicotinsäuremethylbetaïn* $CH\langle\begin{matrix} \overset{CO\text{———}O}{\dot{C}\text{—}CH} \\ CH{=}CH \end{matrix}\rangle N\text{—}CH_3$, F. 218°, findet sich im Bockshornsamen von *Trigonella foenum graecum* und in sehr geringer Menge neben Cholin im Samen der Erbse, *Pisum sativum*, sowie des Hanfes, *Cannabis sativa*, und der *Strophanthus*arten (B. **31**, 271); ferner ist es in einigen Kaffeesorten nachgewiesen worden (A. **372**, 239). Wie Jahns bewies, ist das Trigonellin mit dem von Hantzsch synthetisch 1886 dargestellten Nicotinsäurebetaïn identisch (B. **27**, 769).

Arecaïdin, n-*Methyltetrahydronicotinsäure* $\begin{matrix} CH_2\text{—}CH{=}CCOOH \\ \dot{C}H_2.N(CH_3).\dot{C}H_2 \end{matrix}$ $(+H_2O)$, F. 232°, findet sich neben **Arecolin** $C_8H_{13}NO_2$ (Hauptbestandteil), **Arecaïn** $C_7H_{11}NO_2$ und **Guvacin** $C_6H_9NO_2$ in der Betelnuss von *Areca Catechu*. Das Arecaïdin ist synthetisch aus dem n-Methyl-Δ^{β}-tetrahydropyridinaldoxim (S. 864) durch Ueberführung in das Nitril und Verseifung desselben gewonnen worden (B. **40**, 4712). Es entsteht ferner neben seinem Dihydroderivat, dem **Dihydroarecaïdin**, n-*Methylhexahydronicotinsäure*, aus Nicotinsäureesterchlormethylat durch Reduction mit Zinn und Salzsäure. Durch Esterificirung mit Methylalkohol und HCl liefert Arecaïdin das **Arecolin**, Kp. 209°, das durch Verseifung Arecaïdin regenerirt und demnach *Tetrahydro*-n-*methylnicotinsäuremethylester* ist (B. **25**, R. 198; **30**, 729; C. 1902 I, 821). Die Constitution des Arecaïns und Guvacins ist noch nicht endgültig festgestellt.

Pilocarpin $C_{11}H_{16}N_2O_2$, Nadeln, F. 34° (B. **35**, 209), $[\alpha]_D = +101{,}6°$, und **Pilocarpidin** $C_{10}H_{14}N_2O_2$ finden sich in den *Jaborandi*blättern von *Pilocarpus pennatifolius*. Das Pilocarpin ist ein dem Nicotin ähnlich wirkendes Gift (A. **238**, 230). Bei Milchkühen erzeugt Pilocarpininjection beträchtliche Vermehrung des Zuckers in der Milch (B. **26**, R. 247). Die Constitution des Pilocarpins und Pilocarpidins, früher als feststehend betrachtet, ist neueren Arbeiten zufolge noch unbestimmt. Das Pilocarpin enthält eine Methylgruppe an Stickstoff, welche beim Pilocarpidin nicht mehr vorhanden ist. Das Pilocarpin lässt sich leicht, z. B. durch Erhitzen seines Chlorhydrats, in eine isomere Base: Isopilocarpin umwandeln; umgekehrt geht Isopilocarpin beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge z. T. in Pilocarpin über (C. 1905 II, 140). Pilocarpin und Isopilocarpin sind Lactone, sie geben mit Natronlauge die entsprechenden Oxycarbonsäuren. Mit Brom liefern sie Dibrompilocarpin und Isodibrompilocarpin. Während die Alkaloïde selber alkalibeständig sind, werden ihre Halogenalkylate durch Kochen mit Kalilauge gespalten unter Bildung von Methylamin und dem Alkylamin, welches dem angewendeten Alkylhaloïd entspricht; vgl. das analoge Verhalten der *Glyoxalin*derivate S. 794. Da zudem bei der Destillation der Alkaloïde mit Natronkalk alkylirte Glyoxaline erhalten wurden, enthalten Pilocarpin und Isopilocarpin wahrscheinlich den Ring des n-Methylglyoxalins. — Pilocarpin giebt durch Oxydation mit CrO_3: Pilocarpoësäure $C_{11}H_{16}N_2O_5$. Mit Permanganat sind aus Pilocarpin und Isopilocarpin die Lactonsäuren $C_8H_{12}O_4$ und $C_7H_{10}O_4$: Homopilopsäure und Pilopsäure erhalten worden. Die Homopilopsäure giebt beim Schmelzen mit Kali: *α-Aethyltricarballylsäure*, die auch aus der Pilocarpoësäure durch weitere Oxydation mit MnO_4K erhalten wird. Es ist aus diesen Daten für das Pilocarpin vorläufig folgende Formel abgeleitet worden:

$C_2H_5CH—CH.CH_2$ $C—N(CH_3)$ $\gt CH$ (B. **35**, 2441; **38**, 1510; C. 1901 I, 1059;
$\dot{C}O.O.\dot{C}H_2$ $\dot{C}H$——N
1903 I, 930).

Cytisin, *Ulexin, Sophorin* $C_{11}H_{14}N_2O$, F. 152°, Kp.$_2$ 218°, findet sich in den Samen von *Cytisus Laburnum*, sowie anderer Cytisus-Arten, von *Ulex europaeus* und von *Sophora tomentosa* und *speciosa* (B. **23**, 3201; **24**, 634; **27**, R. 509, 884; **28**, R. 237; **29**, R. 36, 53; C. 1900 II, 268). Cytisin enthält eine Imidgruppe: Acetylverb. F. 174°, Benzoylverb. F. 116°. Mit conc. Salpetersäure liefert es ein Nitronitrosocytisin, das sich durch Abspaltung der Nitrosogruppe in Nitrocytisin und weiterhin in Amidocytisin überführen lässt; durch H_2O_2 wird es zu Oxycytisin $C_{11}H_{14}N_2O_2$ oxydirt. Durch HJ-Säure und Phosphor entsteht neben anderen Producten Cytisolin $C_{11}H_{11}NO$, F. 199°, das durch CrO_3 zu Cytisolinsäure $C_{11}H_9NO_3$ oxydirt, durch Na und Alkohol zu α-Cytisolidin $C_{11}H_{15}N$ reducirt wird. Durch electrolytische Reduction giebt Cytisin die Base $C_{11}H_{22}N_2$ (B. **39**, 818). Im Samen von *Anagyris foetida* findet sich neben Cytisin das diesem nahe verwandte **Anagyrin** $C_{15}H_{22}N_2O$ (C. 1900 I, 1162).

Nicotin, *α-Pyridyl-β-tetrahydro-*n*-methylpyrrol* $C_{10}H_{14}N_2$ =

```
  N
 ⁄ ╲
CH CH   NCH₃
|   ‖   ⁄   ╲
CH C—CH  CH₂
 ╲⁄   |    |
 CH  CH₂—CH₂
```

, Kp. 247°, D_4^{20} 1,00924, $[\alpha]_D^{20}$ — 169,22° (C. 1906 I, 474), findet sich in den Blättern der Tabakspflanze, *Nicotiana tabacum*, in einer Menge von 0,6 bis 8 pct. Im Allgemeinen ist der Nicotingehalt der besseren Tabake geringer als der in den schlechteren Sorten.

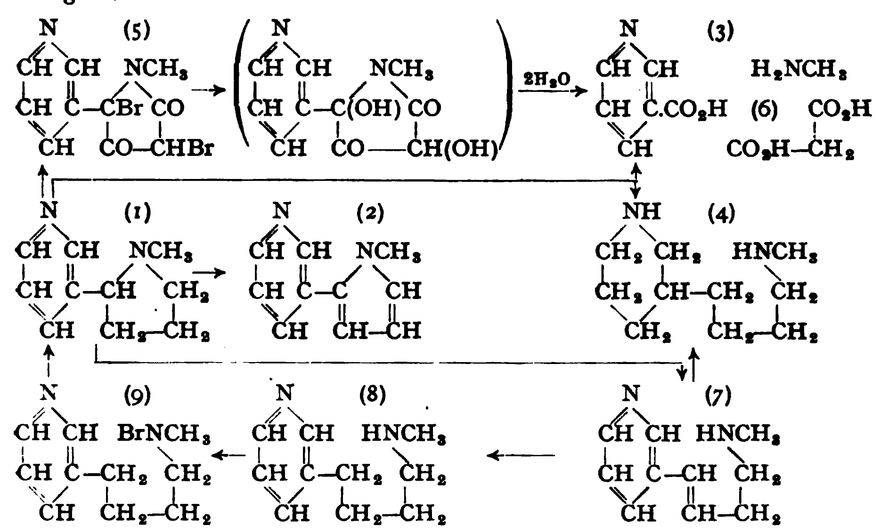
Als Nebenalkaloïde finden sich in der Tabakslauge **Nicoteïn** $C_{10}H_{12}N_2$, Kp. 267°, $[\alpha]_D$ —46,41°, ditertiäre Base, giebt durch Oxydation Nicotinsäure; Nicotellin $C_{10}H_8N_2$, F. 148°, und Nicotimin $C_{10}H_{14}N_2$, Kp. 150 bis 155°, eine mit Nicotin isomere, tertiär-secundäre Base, sowie geringe Mengen von Pyrrolidin und n-Methylpyrrolin (B. **34**, 696; **40**, 3773; C. 1906 II, 1619).

Das Nicotin ist leicht löslich in Wasser, es riecht unangenehm, schmeckt brennend und ist ein heftiges Gift.

Geschichte: Das Nicotin wurde 1828 von Posselt und Reimann entdeckt. Seine Umwandlungsreactionen wurden seit 1891 von Blau und besonders von Pinner untersucht. Die von dem letzteren aufgestellte Constitutionsformel steht mit dem Verhalten des Nicotins in Einklang und hat ihre Bestätigung erhalten durch die von Amé Pictet und seinen Schülern in den Jahren 1895—1904 ausgeführten Untersuchungen, welche zur Synthese des Nicotins geführt haben.

Das Nicotin (1) (vgl. das Schema S. 908) ist eine ditertiäre Base, seine Salze sind rechtsdrehend; es giebt ein Dijodmethylat und 2 isomere Monojodmethylate, von denen das eine bei der Oxydation Trigonellin (S. 906) liefert. Durch Oxydation mit Ferricyankalium, oder besser durch Silberoxyd wird das Nicotin zu Nicotyrin (2) oder α,β-Pyridylmethylpyrrol oxydirt (B. **27**, 2535). Salpetersäure, Chromsäure oder Kaliumpermanganat

oxydiren das Nicotin zu Nicotinsäure (3) oder β-Pyridincarbonsäure (A. **196**, 130; vgl. B. **30**, 2122). Bei der Reduction mit Natrium in Alkohol liefert es neben Hexahydronicotin unter Sprengung des Pyrrolidinringes Octohydrometanicotin (4) (B. **26**, 765). Mit Brom und Wasser giebt das Nicotin: Dibromticonin (5) $C_{10}H_8Br_2N_2O_2$, welches durch Barytwasser in Methylamin, Malonsäure (6) und Nicotinsäure gespalten wird (B. **26**, 292). Nicotin addirt Benzoylchlorid. Aus dem Additionsproduct entsteht mit Salzsäure Nicotin zurück, während sich mit Natriumalkoholat eine secundäre, mit dem Nicotin isomere Base, das Metanicotin (7), Kp. 275—278°, ω-Methylamidopropyliden-β-picolin, bildet. Dasselbe liefert bei der Reduction mit Natrium und Alkohol neben Hexahydrometanicotin, das auch aus dem Nicotin direct entstehende Octohydrometanicotin (4), mit HJ und rotem Phosphor dagegen Dihydrometanicotin (8), aus dem mit Natriumhypobromit ein am Stickstoff bromirtes Dihydrometanicotin (9) erhalten wird, das beim Erhitzen mit conc. SO_4H_2 unter HBr-Abspaltung in Nicotin (1) übergeht:



Synthese des Nicotins (vgl. das Schema): Nicotinsäureamid (1) giebt mit Kaliumhypobromit: β-Amidopyridin (2), das mit Schleimsäure (S. 722) destillirt N,β-Pyridylpyrrol (3) liefert. Durch eine schwach glühende Röhre geleitet lagert sich N,β-Pyridylpyrrol in α,β-Pyridylpyrrol (4) um, aus dem mit Jodmethyl Nicotyrinjodmethylat (5) entsteht (B. **28**, 1909). Nicotyrinjodmethylat wird durch Destillation mit CaO in Nicotyrin (6) übergeführt. Zur Rückverwandlung des Nicotyrins in Nicotin wurde folgender Weg eingeschlagen: Nicotyrin giebt mit Jod Jodnicotyrin (7), dieses durch Reduction mit Zinkstaub und Natronlauge Dihydronicotyrin (8); letzteres wird weiter durch Reduction seines Bromirungsproductes mit Zinn und Salzsäure in Tetrahydronicotyrin (9) umgewandelt, eine Base, die mit dem inactiven Nicotin, welches man durch Erhitzen von Nicotinsalzlösungen auf 180—250° erhält, identisch ist. Das inactive Nicotin (*Tetrahydronicotyrin*) lässt sich mittelst seines Bitartrats spalten in das mit dem natürlichen identische l-Nicotin und in d-Nicotin, $[\alpha]_D + 163,17°$, welches weit weniger giftig ist, als das natürliche Nicotin (B. **37**, 1225; Bull. soc. ch. [3] **35**, I).

```
 N   (1)                 N   (2)                 N   (3)
CH CH                   CH CH                   CH CH     CH=CH
CH C.CONH2   ------>    CH C—NH2    ------>     CH C—N<
 CH                      CH                      CH       CH=CH

 N   (4)               CH3 J                     N   (6)
CH CH  NH                N   (5)                CH CH  NCH3
CH C—C   CH   ------>   CH CH  NCH3  ------>    CH C—C   CH
 CH  CH—CH              CH C—C   CH              CH  CH—CH
                         CH  CH—CH

 N   (7)                 N   (8)                 N   (9)
CH CH  NCH3             CH CH  NCH3             CH CH  NCH3
CH C—C   CH   ------>   CH C—CH  CH2  ------>   CH C—CH  CH2
 CH  CH—CJ               CH  CH=CH               CH  CH2—CH2
```

Sparteïn $C_{15}H_{26}N_2$, Kp. 325°, D^{20} 1,02, $[\alpha]_D$ — 16,42°, bildet ein farbloses, dickflüssiges Oel, das im Besenginster *Spartium scoparium*, sowie neben dem **Lupinin** $C_{10}H_{19}ON$ in *Lupinus luteus* und *Lupinus niger* vorkommt. Das Sparteïn ist eine gesättigte, zweisäurige, ditertiäre Base, die keine freie Methylgruppe an Stickstoff gebunden enthält; da das Vorhandensein eines aromatischen Kernes unwahrscheinlich ist, muss im Sparteïn, der empirischen Formel zufolge, das Vorhandensein von vier gesättigten Ringen angenommen werden. Bei der Oxydation mit Chromsäure oder alkalischer Ferricyankalilösung liefert es ein Oxysparteïn $C_{15}H_{24}N_2O$, mit Wasserstoffsuperoxyd Sparteïnoxyd $C_{15}H_{24}N_2O_2$, aus dem sich das Sparteïn leicht regeneriren lässt; mit Chromsäure entsteht ausserdem eine ungesättigte Base, das Spartyrin $C_{15}H_{24}N_2$ und eine neutral reagirende Verbindung $C_{15}H_{24}N_2O_4$ (B. **37**, 3238; **38**, 1772, 3268). Das aus dem Sparteïnjodmethylat mit feuchtem Silberoxyd entstehende Methylsparteïniumhydroxyd zerfällt beim Erhitzen in Wasser und ein Gemisch zweier ungesättigter am Stickstoff methylirter Basen $C_{15}H_{25}N_2CH_3$: α-Methylsparteïn, F. 31°, und β-Methylsparteïn, flüssig. Die halogenwasserstoffsauren Salze des α-Methylsparteïns isomerisiren sich unter verschiedenen Bedingungen zu den Halogenmethylaten einer neuen Base, des sog. Isosparteïns $C_{15}H_{26}N_2$; das Methylisosparteïniumhydroxyd liefert andererseits beim Erhitzen unter Abspaltung von Wasser das α-Methylsparteïn zurück. Diese Reactionen, die der Umwandlung des Methylpiperidins in Dimethylpyrrolidin (S. 731) analog sind, scheinen das Vorhandensein wenigstens eines Piperidinkernes im Sparteïn zu beweisen (Bull. soc. ch. [4] **3**, 674; **5**, 31). Ein dem Sparteïn anscheinend sehr nahestehendes Alkaloïd, das **Lupanin** $C_{15}H_{24}N_2O$, ist in einigen Lupinenarten aufgefunden worden.

Tropingruppe.

Solanumbasen. In manchen Solanumarten finden sich einige einander sehr ähnliche Alkaloïde, von denen die beiden Isomeren: das optisch inactive Atropin, 1833 von Mein, sowie von Geiger und

Hesse entdeckt, und dessen linksdrehende Form, das Hyoscyamin, die bekanntesten sind. In kleinen Mengen ins Auge gebracht, bewirken sie Pupillenerweiterung und finden daher in der Augenheilkunde als *Mydriatica* Verwendung. Beide Basen finden sich im Bilsenkraut *Hyoscyamus niger* und *albus*, im Stechapfel *Datura Stramonium* und der Tollkirsche *Atropa Belladonna* und in *Duboïsia myoporoïdes*, das Hyoscyamin auch in der *Mandragora*wurzel (B. **31**, 2031), neben weniger genau untersuchten Basen: Belladonin (B. **17**, 152, 383), Hyoscin, Scopolamin, Atroscin (i-Scopolamin) (B. **25**, 2601; **29**, 1771, 2009, 2439; C. 1898 II, 664; 1909 I, 862), Apoatropin (s. u.) (B. **25**, R. 573; **26**, R. 285), welche alle als saure Spaltungsproducte Tropa- oder Atropasäure, als basische Bestandteile dem Tropin (S. 910) nahestehende Substanzen liefern.

Atropin = [d + l] - **Hyoscyamin**

$$\begin{array}{llll} CH_2-CH- & CH_2 & & \\ | \quad\quad\; NCH_3 & CH.O.CO.CH.CH_2OH, & & \\ CH_2\; CH- & CH_2 & C_6H_5 & \end{array}$$

F. 115°, lässt sich mittelst seines d-camphersulfosauren Salzes in d- und l-**Hyoscyamin**, F. 108°, zerlegen (C. 1910 I, 541); das l-Hyoscyamin ist neben Atropin in verschiedenen Pflanzen enthalten (s. o.) und wird beim Schmelzen sowie beim Behandeln mit wässeriger oder alkoholischer Natronlauge teilweise zum Atropin racemisirt (B. **21**, 1717, 2777, 3069; C. 1901 II, 129). Beim Erhitzen mit Salzsäure oder Barytwasser wird das Atropin in i-Tropin (S. 911) und [d + l]-Tropasäure oder α-Phenylhydracrylsäure $CH_2OH.CH(C_6H_5).CO_2H$ (S. 366) gespalten. Umgekehrt entsteht Atropin beim Eindampfen von Tropasäure und Tropin mit verdünnter Salzsäure (Ladenburg), oder durch Umsetzung von Tropin mit Acetyltropasäurechlorid und darauffolgende Abspaltung der Acetylgruppe (B. **41**, 726). Analog zerfällt das l-Hyoscyamin beim Verseifen mit Wasser in i-Tropin und l-Tropasäure und kann aus diesen Componenten beim Eindampfen mit verdünnter Salzsäure wieder synthetisirt werden (C. 1902 II, 1327).

Apoatropin, *Atropamin* $C_{17}H_{21}NO_2$, F. 60—62°, entsteht auch aus dem Atropin durch Einwirkung von Salpetersäure, synthetisch entsteht es beim Eindampfen von atropasaurem Tropin mit verdünnter Salzsäure. Mit Barytwasser spaltet sich das Apoatropin in Tropin und Atropasäure (S. 409): es ist das *Tropeïn* der Atropasäure oder α-Phenylacrylsäure.

Tropeïne. In gleicher Weise wie das Tropin mit Tropasäure Atropin bildet, vermag es auch mit anderen Säuren esterartige Verbindungen zu geben, welche Tropeïne genannt werden (Ladenburg, A. **217**, 82; B. **27**, R. 202). Unter ihnen ist das aus Tropin und Mandelsäure entstehende Phenylglycolyltropeïn $C_8H_{14}N(O.CO.C_7H_7O)$, **Homatropin**, F. 95—98,5°, genannt, bemerkenswert, da es wegen seiner weniger lang andauernden mydriatischen Wirkung an Stelle des Atropins in der Form seines Bromhydrates Anwendung findet. Nur diejenigen Tropeïne besitzen eine ausgeprägt mydriatische Wirkung, deren Säureradical ein alkoholisches Hydroxyl enthält (vgl. dagegen C. 1909 II, 542). Lactyltropeïn, F. 74° (B. **28**, R. 492). Benzilotropeïn, das Tropeïn der Benzilsäure (S. 581) (B. **27**, R. 202). Vgl. auch das Euphtalmin, den Mandelsäureester des n-Methylvinyldiacetonalkamins (S. 867).

```
        CH2–CH——CH2
Tropin |    NCH3 CHOH,
        CH2–CH——CH2
```

Tropin, F. 62°, Kp. 233°, das basische Spaltungsproduct des Atropins, ist nach **Willstätter** ein n-Methyl-γ-oxypiperidin, dessen α- und α_1-Kohlenstoffatome durch die Gruppe $—CH_2—CH_2—$ verbunden sind; es enthält demnach noch den Pyrrolidinring und einen Kohlenstoffsiebenring und ist auch als Abkömmling des **Suberans** (S. 22) zu betrachten. Das basische Spaltungsproduct des **Cocaïns**: das Ecgonin (S. 913) ist eine Tropincarbonsäure. Durch diese verwandtschaftlichen Beziehungen wird die in mancher Hinsicht ähnliche Wirkungsweise von Atropin und Cocaïn verständlich.

Für die Aufstellung der obigen Formel des Tropins war von wesentlicher Bedeutung die Beobachtung, dass das erste Oxydationsproduct des Tropins, das **Tropinon**, eine **Dibenzal-**, eine **Diisonitrosoverbindung** etc. liefert, daher die Gruppe $—CH_2.CO.CH_2—$ enthalten muss (B. **31**, 1537).

Die Constitution des Tropins und Ecgonins ergiebt sich im Uebrigen aus ihren Spaltungsreactionen, welche zumeist mittelst der **Hofmann**'schen Jodmethylatmethode (S. 865) bewirkt wurden, und deren Kenntnis man vorzugsweise den Arbeiten von **Ladenburg**, **Merling**, **Einhorn** und **Willstätter** verdankt, und wird bestätigt durch den Aufbau.

Abbau des Tropins: (Schema s. u.). *Umwandlung des Tropins* a) *in Tropinsäure und norm. Pimelinsäure*, b) *in α-Aethylpyridin und Picolinsäure*: a) Durch Oxydation mit MnO_4K in alkalischer Lösung giebt Tropin (1) (s. o.): Tropigenin (2), in saurer Lösung oder mit Chromsäure: das Tropinon (3), ein Keton, welches durch Reduction mit Zinkstaub und HJ-Säure wieder Tropin, mit anderen Reductionsmitteln aber das wahrscheinlich stereoisomere ψ-Tropin liefert, das auch aus einem Nebenalkaloïd des Cocaïns (S. 913) entsteht (B. **33**, 1170). Durch weitere Oxydation mit CrO_3 giebt das Tropinon: Tropinsäure (4) oder n-Methylpyrrolidin-α,α_1-essigcarbonsäure. Das Tropinsäureesterjodmethylat (5) wird durch Alkali zu Methyltropinsäure (6) gespalten, deren Jodmethylat wiederum mit Alkali behandelt in Piperylendicarbonsäure (7) umgewandelt wird; durch Reduction der letzteren wurde norm.-Pimelinsäure (8) erhalten.

b) Eisessig und Salzsäure spalten aus Tropin Wasser ab unter Bildung von Tropidin (9), das durch Oxydation mit Permanganat in Dihydroxytropidin übergeht; letzteres liefert bei weiterer Oxydation gleichfalls Tropinsäure (4) (B. **28**, 2277). Reducirt man Tropidin mit Zink und Salzsäure, so geht es in Hydrotropidin oder Tropan (10) über, das auch aus Tropinon (3) erhältlich ist (B. **33**, 1173) und beim Erhitzen seines Chlorhydrats im HCl-Strom Norhydrotropidin (11) bildet. Destillirt man letzteres über Zinkstaub, so entsteht α-Aethylpyridin (12), das bei der Oxydation α-Picolinsäure liefert (B. **20**, 1647):

```
     (1)                    (2)                   (3)                    (4)
CH2–CH——CH2         CH2–CH——CH2         CH2–CH——CH2         CH2–CH———CH2
    NCH3 CH(OH) →       NH  CH(OH)  →       NCH3  CO   →        NCH3  CO2H
CH2–CH——CH2         CH2–CH——CH2         CH2–CH——CH2         CH2–CH———CO2H
                                                                         ↓
     (8)                    (7)                   (6)                    (5)
CH2–CH2–CH2         CH=CH——CH2          CH2–CH———CH2        CH2–CH———CH2
        CO2H  ←             CO2H  ←      N(CH3)2 CO2H  ←      JN(CH3)2 CO2R
CH2–CH2–CO2H        CH  CH– CO2H        CH  CH———CO2H       CH2–CH———CO2R

     (9)                    (10)                  (11)                   (12)
CH2–CH——CH          CH2–CH——CH2         CH2–CH———CH2        CH2–C———CH
    NCH3 CH   →         NCH3 CH2   →        NH    CH2  →        N     CH
CH2–CH——CH2         CH2–CH——CH2         CH2–CH———CH2        CH3 CH===CH
```

c) *Die Umwandlung des Tropidins in Tropiliden oder Cycloheptatriën* (vgl. B. **31**, 1542): Tropidin (1) addirt Jodmethyl, das Jodmethylat giebt mit feuchtem Silberoxyd behandelt Methyltropidiniumoxydhydrat (2), das sich beim Kochen mit Wasser in Methyltropidin oder Dimethylamidocycloheptadiën (3) umwandelt; letzteres giebt bei gleicher Behandlung wie Tropidin: Dimethyltropidiniumoxydhydrat (4) und Tropiliden oder Cycloheptatriën (5) (vgl. S. 23):

```
(1) CH2—CH—— CH       (2) CH2—CH———CH         (3) CH2—CH———CH
    |   NCH3 CH   ——>     | HON(CH3)2 CH   ——>     |  N(CH3)2 CH
    CH2—CH——CH2           CH2—CH———CH2             CH2—CH=====CH
                 ┌──────────────────────────────────────┘
                 ↓
             (4) CH2—CH———CH           (5) CH==CH—CH
                 | HON(CH3)2 CH   ——>      |      CH
                 CH2—CH=====CH             CH2—CH=CH
```

Aehnlich wurde Hydrotropidin zu Cycloheptadiën abgebaut; ebenso ist das bei der erschöpfenden Methylirung des Tropidins aufgefundene Tropilen $C_7H_{10}O$ Δ^2-Cycloheptenon, während der durch Abbau von Tropinonjodmethylat erhaltenen Verbindung C_7H_8O die Formel eines Dihydrobenzaldehyds zukommt, da sie durch Oxydation Dihydrobenzoësäure giebt (B. **44**, 464).

Aufbau des Tropins: Methyltropidin oder Dimethylamidocycloheptadiën (1) (s. u.) addirt 2HCl und bildet Hydrochlormethyltropidinchlorhydrat (2); dieses giebt mit Natronlauge unter Abspaltung von 1HCl: Tropidiniumchlormethylat (3), das bei der Destillation in Tropidin (4) und Chlormethyl zerfällt: Tropidin aber wird durch Addition von HBr und Erhitzen des so entstehenden Bromtropans (5) mit verd. Mineralsäure in Tropin (6) verwandelt (A. **326**, 1):

```
(1) CH2—CH———CH          (2) CH2—CH— ——CH           (3) CH2—CH———CH
    |  N(CH3)2 CH ——>        | ClNH(CH3)2 CH   ——>       ClN(CH3)2 CH
    CH2—CH=====CH            CH2—CHCl— —CH2             CH2—CH———CH2
      ┌──────────────────────────────────────────────────────┘
      ↓
(4) CH2—CH—— CH          (5) CH2—CH— —CH2           (6) CH2—CH——CH2
    |  NCH3 CH   ——>         |  NCH3 CHBr    ——>        |  NCH3  CH(OH)
    CH2—CH——CH2              CH2 CH— —CH2               CH2—CH——CH2
```

Aehnlich ist das Methyltropan oder Dimethylamidocyclohepten in Tropan (S. 911) überführbar. Vervollständigt wurden diese Synthesen durch den Aufbau des Methyltropidins und Methyltropans aus dem Cycloheptatriën (Tropiliden) und Cyclohepten, die von dem synthetischen Suberon (S. 23) aus zugänglich sind (B. **34**, 129; A. **317**, 307).

```
          CH2—CH——CH.CO2CH3
l-Cocaïn, |   NCH3 CH.O.COC6H5,
          CH2—CH——CH2
```

l-Cocaïn, F. 98°, linksdrehend, ist in den Blättern von *Erythroxylon Coca* enthalten. Es ist ein vorzüglich local anästhesirendes Mittel und findet als HCl-Salz Anwendung. Beim Erwärmen mit Salzsäure zerfällt es in Ecgonin (S. 913), Benzoësäure und Methylalkohol, beim Kochen mit Wasser in Benzoylecgonin und Methylalkohol. Umgekehrt kann das Cocaïn wieder aus Ecgonin, Benzoylecgonin und Ecgoninmethylester aufgebaut werden, indem man

Ecgoninmethylester benzoylirt, oder Benzoylecgonin mit Methylalkohol esterificirt. Auf diese Weise lassen sich einige Nebenalkaloïde des Cocaïns: *Cinnamylcocaïn, Truxilline* (B. **22**, 783 Anm.) technisch verwerten, die durch Spaltung Ecgoninmethylester und Ecgonin liefern (B. **22**, 2960, R. 953).

Truxillsäuren $\begin{matrix} C_6H_5.CH-CH.CO_2H \\ C_6H_5.\dot{C}H-\dot{C}H.CO_2H \end{matrix}$ und $\begin{matrix} C_6H_5.CH-CH.CO_2H \\ CO_2H.\dot{C}H-\dot{C}H.C_6H_5 \end{matrix}$ (vgl. S. 13) polymere Zimmtsäuren, Dizimmtsäuren wurden von Liebermann ebenso wie die Allozimmtsäure (S. 404) bei der Untersuchung der Nebenalkaloïde des Cocaïns entdeckt. Sie verwandeln sich bei der Destillation in gewöhnliche Zimmtsäure. α-Säure, F. 274°; β-Säure, F. 206°. Behandelt man die α-Säure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, so geht sie in das Anhydrid (F. 191°) der γ-Truxillsäure, F. 228°, über (B. **22**, 126). Schmilzt man die β-Truxillsäure mit Kali, so geht sie in δ-Truxillsäure, F. 174°, über. Die β-Truxillsäure giebt bei der Oxydation mit MnO_4K: Benzil (B. **22**, 2254), eine Reaction, die im Verein mit der Unfähigkeit Brom zu addiren und der Beständigkeit der β-Truxillsäure gegen MnO_4K in der Kälte für die erste oben gegebene Constitutionsformel spricht (B. **27**, 1410).

d-Cocaïn, F. 43—45° findet sich in dem Gemenge der Cocaïnbasen in kleiner Menge (B. **23**, 926), synthetisch wird es aus d-Ecgonin (s. u.) gewonnen (B. **23**, 982). In der Benzoylgruppe substituirte Cocaïne s. B. **27**, 1874, 1880.

Tropacocaïn, *Benzoyl-ψ-tropin* $C_{15}H_{19}NO_2$, F. 49°, welches sich ebenfalls nur in kleinen Mengen in den Cocaalkaloiden findet, giebt durch Spaltung Benzoësäure und **ψ-Tropin**, F. 108°, Kp. 241°; letzteres scheint mit Tropin stereoisomer zu sein, da es auch aus Tropinon (S. 911) durch Reduction entsteht und durch Oxydation in dieses übergeht, auch kann das Tropin direct mittelst Natriumamylat in ψ-Tropin umgelagert werden. Durch Oxydation mit MnO_4K giebt ψ-Tropin ψ-Tropigenin, welches ebenso wie Tropigenin (S. 911) bei der Oxydation Nortropinon liefert (B. **29**, 936, 1636, 2231; C. 1910 I, 541).

Erwähnt sei ferner noch das im Rohcocaïn in geringer Menge enthaltene **Hygrin** $C_8H_{15}NO$, Kp.$_{20}$ 92—94°, welches ein n-Methylpyrrolidinabkömmling ist, vielleicht $\begin{matrix} CH_2-CH-\!\!-CH_2 \\ |\quad \dot{N}CH_3\ \dot{C}O \\ \dot{C}H_2-\dot{C}H_2\ \ \dot{C}H_3 \end{matrix}$, da es ein Oxim giebt und durch Oxydation in *Hygrinsäure* oder n-Methylpyrrolidinmonocarbonsäure (S. 732) übergeht (B. **28**, 578; **33**, 1160).

l-Ecgonin, *Tropincarbonsäure* $\begin{matrix} CH_2-CH-\!\!-CHCOOH \\ |\quad \dot{N}CH_3\ \dot{C}H(OH) \\ \dot{C}H_2-\dot{C}H-\!\!-\dot{C}H_2 \end{matrix} + H_2O$, F. 205° (wasserfrei), ist, wie oben erwähnt, das basische Spaltungsproduct des l-Cocaïns. Durch Erwärmen mit Kalilauge geht l-Ecgonin in d-Ecgonin, F. 254°, über. Ester, Amide und Nitrile der Ecgonine s. B. **24**, 7; **26**, 962; Jodalkylate s. J. pr. Ch. [2] **65**, 91. Durch Oxydation mit CrO_3 liefern l- und d-Ecgonin: l-**Ecgoninsäure**, n-*Methylpyrrolidon-α-essigsäure* $CH_2\langle\begin{matrix} CO-\!\!-NCH_3 \\ CH_2-\dot{C}HCH_2COOH \end{matrix}$, F. 117°, deren rac. Form, F. 94°, auch aus Tropin mit CrO_3 neben der Tropinsäure (S. 911) entsteht und synthetisch aus β-Bromadipinsäure mit Methylamin gewonnen wird (B. **34**, 1818). Weitere Abbauproducte des Ecgonins siehe Schema S. 914.

```
                CH2–CH——CH2
α-Egconin |     NCH3 C(OH)COOH,
                CH2–CH——CH2
```

α-Ecgonin F. 305°, welches mit Ecgonin stellungsisomer ist, wurde vom Tropinon (S. 911) aus durch Blausäureaddition und Verseifung des Cyanhydrins gewonnen (B. **29**, 2216).

Anhydroecgonin $C_9H_{13}NO_2$, F. 234°, (Constitutionsformel siehe unten das Schema Formel (3), entsteht durch Kochen von Ecgoninchlorhydrat mit Phosphoroxychlorid (B. **20**, 1221). Durch Reduction wird es in **Hydroecgonidin** $C_9H_{15}NO_2$, F. 200°, übergeführt.

Der Zusammenhang des Ecgonins mit dem Tropin folgt aus der von Einhorn entdeckten Umwandlung des Anhydroecgonins beim Erhitzen mit Salzsäure auf 280° unter Abspaltung von CO_2 in Tropidin (B. **23**, 1338). Der Uebergang zum Tropidin (S. 911) wird auch erzielt durch Umwandlung des Hydroecgonidinamids $(C_8H_{14}N)CONH_2$ mit KOBr in **Isotropylamin** $(C_8H_{14}N)NH_2$, welches beim Behandeln mit salpetriger Säure Tropidin liefert (B. **31**, 2655).

Abbau und Aufbau des Ecgonins: *Umwandlung des Ecgonins in Tropinon und Suberon*: Ueber die Stellung der Carboxylgruppe am Tropinring des Ecgonins (1) giebt die Oxydation mit Chromsäure zu Tropinon (2) einen Anhalt. Die dabei stattfindende CO_2-Abspaltung macht die Auffassung des Ecgonins als β-Oxysäure wahrscheinlich (B. **31**, 2655). Behandelt man das Anhydroecgonin (3) (s. o.) nach Umwandlung in den Ester mit Jodmethyl, so entsteht Anhydroecgoninesterjodmethylat (4), das durch feuchtes Silberoxyd zunächst in Anhydroecgoninmethylbetaïn umgewandelt wird. Dieses spaltet sich beim Kochen mit Alkali in Dimethylamin und Tropilidencarbonsäure oder δ-Cycloheptatriëncarbonsäure (5), F. 32° (Amid, F. 125°) (S. 24), deren Constitution durch Reduction zu Suberancarbonsäure (6) und Ueberführung der letzteren über die Brom- bez- Oxysuberancarbonsäure (7) in Suberon (8) (S. 23) bewiesen wurde (Willstätter B. **31**, 2498):

```
          (1)                     (3)                     (4)                     (5)
 CH2–CH——CH.CO2H       CH2–CH——CHCO2H        CH2–CH———CHCO2R        CH=CH–CHCO2H
 |    NCH3 CH(OH)  →   |    NCH3 CH     →    |  JN(CH3)2 CH     →    |        CH
↑CH2–CH——CH2           CH2–CH——CH            CH2–CH———CH            CH=CH–CH
|
|         (2)                     (8)                     (7)                     (6)      ↓
↓CH2–CH –CH2           CH2–CH2–CH2           CH2–CH2–C(OH)CO2H     CH2–CH2–CHCO2H
 |    NCH3 CO          |        CO      ←    |        CH2       ←    |        CH2
 CH2- CH——CH2          CH2-CH2-CH2           CH2–CH2–CH2            CH2–CH2–CH2
```

Aehnlich wie das Anhydroecgonin wurde auch das Hydroecgonidin abgebaut zur Hydrotropilidencarbonsäure oder Cycloheptadiëncarbonsäure (S. 24) (B. **30**, 702; **31**, 2501).

Der Umwandlung des Ecgonins (1) in Tropinon (2), welche einen neuen Uebergang vom Cocaïn zum Atropin herstellt, steht ein Aufbau des Ecgonins aus Tropinon gegenüber: das synthetisch aus Tropin darstellbare Tropinon (S. 911) wird durch Behandlung mit Na und CO_2 z. T. in **racemisches Ecgonin** zurückverwandelt (B. **34**, 1457).

Pelletierin $C_9H_{15}NO$, **Iso-**, **Methyl-** und **Pseudopelletierin** (so genannt nach dem Chemiker Pelletier) wurde von Tanret in der Granatwurzelrinde (*Punica Granatum*) entdeckt. Näher untersucht wurde bisher nur das Pseudopelletierin von Ciamician und Silber, welche diese Base als eine nahe Verwandte der Tropinreihe erkannten.

Pseudopelletierin, *Methylgranatonin* (1), F. 48°, Kp. 246°, ist das Ringhomologe des Tropinons (S. 771); wie dieses bildet es eine Dibenzal- und Diisonitrosoverbindung, enthält daher die Gruppe $-CH_2.CO.CH_2-$ (C. 1899 I, 1292). Durch Reduction giebt es das dem ψ-Tropin entsprechende Alkamin: ψ-Methylgranatolin (2) (bei der electrolytischen Reduction entsteht daneben das stereoisomere Methylgranatolin), das durch Chromsäure wieder zu Pseudopelletierin und weiterhin zu der der Tropinsäure (S. 911) entsprechenden Methylgranatsäure (3) oxydirt wird. Letztere ist mittelst der Jodmethylatmethode zu Suberinsäure abgebaut worden: Methylgranatsäureesterjodmethylat (4) wird durch Alkali zu Dimethylgranatsäure gespalten, deren Jodmethylat durch Alkali Homopiperylensäure (5) liefert, die durch Reduction mit Na-amalgam die *Suberinsäure* (6) giebt. — Andrerseits giebt das Methylgranatolin durch Reduction mit HJ u. Phosphor Methylgranatanin (7) (welches besser aus Methylgranatonin (1) direct durch electrolytische Reduction (B. 38, 1986) gewonnen wird) und Granatanin (8); das Granataninchlorhydrat liefert durch Zinkstaubdestillation *α-Propylpyridin* (9) oder Conyrin (S. 851):

```
(2) CH2–CH——CH2        (1) CH2–CH——CH2          (3) CH2–CH————CH2
 ┌—CH2 NCH3 CHOH  ⇄      CH2 NCH3 CO       →      CH2 NCH3    CO2H
 │  CH2–CH——CH2          CH2–CH——CH2              CH2–CH————CO2H   ↓
 │(6) CH2–CH2–CH2      (5) CH=CH——CH2           (4) CH2–CH————CH2
 │  CH2        CO2H  ←   CH2        CO2H   ←      CH2 JN(CH3)2 CO2R
 │  CH2–CH2–CO2H         CH=CH——CO2H              CH2–CH————CO2R
 │(7) CH2–CH——CH2      (8) CH2–CH——CH2          (9) CH——C————CH2
 └→CH2 NCH3 CH2    →     CH2 NH  CH2       →      CH  N        CH2
   CH2–CH——CH2           CH2–CH——CH2              CH=CH        CH3
```

Durch Abspaltung von Wasser mittelst Eisessig und conc. SO_4H_2 entsteht aus dem Methylgranatolin das Methylgranatenin (1), das, analog wie das Tropidin zum Cycloheptatriën (S. 912), durch erschöpfende Methylirung zum *Cyclooctatriën* (2) abgebaut werden konnte:

```
(1) CH2–CH——CH          CH2——CH————CH              CH2–CH————CH
    CH2 NCH3 CH    →    CH2 HON(CH3)2 CH     →      CH2 N(CH3)2 CH
    CH2–CH——CH2         CH2——CH————CH2             CH2–CH=====CH
                                                          │
          ┌───────────────────────────────────────────────┘
          ↓
    CH2——CH————CH              (2) CH=CH–CH
    CH2 HON(CH3)2 CH     →         CH2     CH
    CH2——CH=====CH                 CH2–CH=CH
```

Analog entsteht aus Methylgranatanin das $\Delta^{1,5}$-Cyclooctadiën (S. 25); unter etwas anderen Bedingungen erhält man aus Methylgranatenin durch Abbau das dem Tropilen (S. 912) entsprechende Granatal $C_8H_{12}O$ oder Δ^3-Cyclooctenon (B. 29, 481; 38, 1975; 44, 3423; C. 1899 II, 808, 828; 1900 I, 140).

Cinchoningruppe.

Chinabasen. Von verschiedenen, besonders in Bolivia und Peru vorkommenden Cinchonaarten: *Cinchona Calisaya, C. lancifolia, C. Pi-*

tayensis u. a. *Rubiaceen*, stammt die sog. Chinarinde (*cortex Chinae*) her, die ausser einem Gerbstoff und der *Chinasäure* (S. 454) eine Reihe von Basen enthält, von denen folgende die wichtigsten sind:

Chinin... $C_{20}H_{24}N_2O_2$ Chinidin (Conchinin) $C_{20}H_{24}N_2O_2$
Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$ Cinchonidin..... $C_{19}H_{22}N_2O$.

Als Begleiter des Cinchonins sei ferner noch das Hydrocinchonin oder Cinchotin $C_{19}H_{24}N_2O$ erwähnt (A. **300**, 42; M. **20**, 425).

Chinin $CH_3O.C_9H_5N.C_{10}H_{15}(OH)N + 3H_2O$, F. 173° (wasserfrei), bildet aus Alkohol und Aether krystallisirt seideglänzende Nadeln. Das Chinin wurde 1820 von Pelletier und Caventou entdeckt und ist eines unserer wertvollsten Heilmittel, besonders gegen intermittirende Fieber, wie Malaria, Sumpf- und Wechselfieber, ein Antidot gegen manche durch Mikroorganismen veranlasste Infectionen[1]). Es findet sich in der sog. Königsrinde, der gelben Calisayarinde bis zu 12 pct., reagirt alkalisch, schmeckt bitter und bildet als zweisäurige Base primäre und secundäre Salze.

Von diesen Salzen finden namentlich das Sulfat $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 SO_4H_2 + 8H_2O$ und das Chlorhydrat, $C_{20}H_{24}N_2O_2.HCl + 2H_2O$ in der Medicin Anwendung. Ersteres bildet lange glänzende Nadeln und verwittert an der Luft zu einem weissen Pulver. Es löst sich leicht in verdünnter Schwefelsäure; die Lösung zeigt schön blaue Fluorescenz.

Fügt man zu der Lösung eines Chininsalzes Chlor- oder Bromwasser und dann Ammoniak, so entsteht ein grüner Niederschlag, der sich in überschüssigem Ammoniak mit smaragdgrüner Farbe löst (Thalleiochinreaction). Durch alkohol. Jodlösung wird aus der essigsauren Lösung des Sulfates $4Ch.3SO_4H_2.2HJJ_4 + 3H_2O$ gefällt, Herapathit genannt, der in goldglänzenden, smaragdgrünen Tafeln krystallisirt und das Licht ähnlich wie Turmalin polarisirt.

Cinchonin $C_9H_6N.C_{10}H_{15}(OH)N$ begleitet das Chinin und findet sich namentlich in der grauen Chinarinde (*Cinchona Huanaco*) und zwar bis 2,5 pct. Es krystallisirt aus Alkohol in weissen Prismen, sublimirt im H-Strom in Nadeln und schmilzt bei 255°. Gleich dem Chinin wirkt es fiebervertreibend, aber in geringerem Grade. Die oben erwähnten neben Chinin und Cinchonin vorkommenden Basen, das Chinidin, F. 171° und Cinchonidin, F. 201°, sind, wie aus ihren Umwandlungen (s. u.) hervorgeht, Stereoisomere des Chinins bez. Cinchonins. In Uebereinstimmung hiermit kann das Cinchonin durch Erhitzen mit amylalkoholischem Kali in das Cinchonidin umgewandelt werden (B. **29**, 2185); zur Stereochemie der Chinaalkaloïde s. A. **373**, 85.

Chinin und Cinchonin sind ungesättigte, ditertiäre Basen. Sie geben primäre und secundäre Salze und vereinigen sich mit 1 oder 2 Mol. Jodalkyl zu Mono- und Dijodalkylaten. Die Monojodalkylate sind in zwei isomeren Formen bekannt, einer farblosen und einer dunkelgelb gefärbten, von denen erstere durch Vereinigung der freien Basen mit 1 Mol. Jodalkyl, letztere durch Erwärmen der Monojodhydrate mit Jodalkyl und darauffolgende Behandlung mit Ammoniak entstehen (B. **26**, 1968).

---

[1]) Grundzüge der Arzneimittellehre von C. Binz, 14. Aufl. 1912. S. 224.

Ihrer ungesättigten Natur entsprechend verbinden sich Chinin und Cinchonin mit 1 Mol. Halogenwasserstoff und 2 Atomen Brom. Aus den Dibromiden erhält man mit Alkali: Monobromchinin und -cinchonin und weiterhin Dehydrochinin und -cinchonin $C_{20}H_{22}N_2O_2$ und $C_{19}H_{20}N_2O$ (B. **19**, 2856; J. pr. Ch. [2] **69**, 193). Ueber Addition von schwefliger Säure an Chinin und Chinidin s. B. **35**, 2980. Durch Reduction mit Wasserstoff und colloïdalem Palladium gehen Chinin, Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin in die um 2 Wasserstoffatome reicheren Basen Hydrochinin, Hydrochinidin, Hydrocinchonin (Cinchotin) und Hydrocinchonidin (Cinchamidin) über, die auch als Begleiter des Chinins und Cinchonins in den Chinarinden aufgefunden sind (B. **44**, 2866; C. 1911 I, 1567).

Durch starke Mineralsäuren werden die Chinaalkaloïde in verschiedene andere isomere Basen: *Isochinin*, *Isochinidin*, *Isocinchonin* und *Isocinchonidin* umgewandelt. Bemerkenswert ist besonders die Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf das Cinchonin bei gew. Temperatur. Dabei findet neben einander Bildung von Hydrohalogencinchonin und α-Isocinchonin statt, und zwar steht die Umwandlungsgeschwindigkeit bei HCl-, HBr- und HJ-Säure im Verhältnis von 1 : 400 : 20000 (M. **20**, 571, 585; **22**, 171, 253; C. 1911 II, 1814).

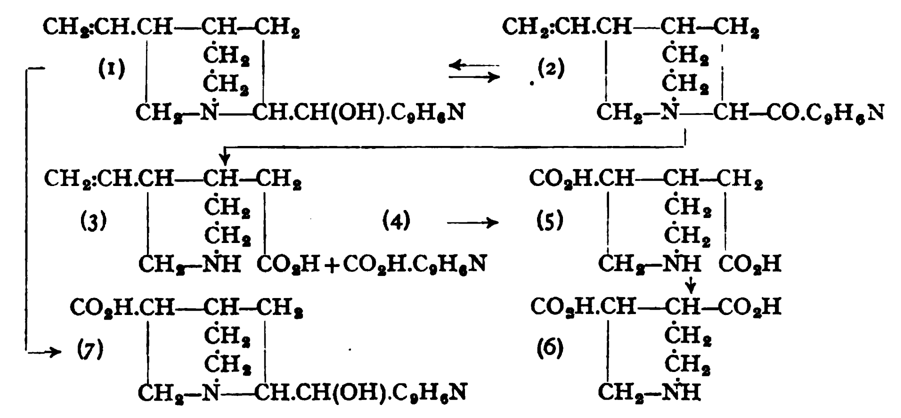
Auf Grund der zahlreichen Untersuchungen, die hauptsächlich von Koenigs, v. Miller, Rabe, Rhode und Skraup ausgeführt worden sind, können folgende Constitutionsformeln für Chinin und Cinchonin als sicher gestellt gelten (A. **347**, 143; **350**, 180; **364**, 330; **365**, 353):

```
CH2:CH.CH—CH—CH2              OCH3
   |      ĊH2 |                 ·
          ĊH2 |             (Chinolinrest)
  CH2—Ṅ——CH.CH(OH).               N
            Chinin

CH2:CH.CH—CH—CH2
   |      ĊH2 |
   |      ĊH2 |             (Chinolinrest)
  CH2—Ṅ——CH.CH(OH).               N
          Cinchonin.
```

Das Chinin ist demnach als Methoxycinchonin zu betrachten. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° wird im Chinin die Methylgruppe abgespalten unter Bildung des Apochinins, doch ist hiermit gleichzeitig eine Umlagerung des Moleküls verbunden. Dagegen ist das entmethylirte Chinin (Oxycinchonin) $C_{19}H_{33}N_2O_2$ in *China cuprea*, einer von *Remija pedunculata* abstammenden Rinde, aufgefunden worden und wird als Cupreïn bezeichnet. Durch Methylirung geht das Cupreïn in Chinin über.

Oxydativer Abbau der Chinabasen: Durch vorsichtige Oxydation mit Chromsäure liefert das Cinchonin (1) das dem secundären Alkohol entsprechende Keton, das Cinchoninon (2), aus dem durch Reduction das Cinchonin zurückgebildet wird. Chinin giebt analog das Chininon; die aus Cinchonidin und Chinidin entstehenden Ketone sind mit dem Cinchoninon und Chininon identisch. Durch energische Oxydation mit Chromsäure wird das Molecül des Cinchonins und Chinins gespalten unter Bildung von Cinchoninsäure (Chinolin-γ-carbonsäure) (4) (S. 918) bez. Chininsäure (Methoxychinolin-γ-carbonsäure) und Merochinen (3) (μέρος Teil). Letzteres geht durch weitere Oxydation mit MnO_4K in Cincholoiponsäure (λοιπός übrig) oder Piperidin-β-carbon-γ-essigsäure (5) und weiterhin in die Loiponsäure (6) oder Hexahydrocinchomeronsäure über. Durch verdünnte Permanganatlösung wird Cinchonin unter Abspaltung von Ameisensäure zum Cinchotenin (7), Chinin analog zum Chinotenin oxydirt:



Synthese der Cincholoiponsäure: Dieselbe geht aus von dem durch Hydrolyse des Iminodipropionacetals gewonnen Δβ-Piperideïn-β-aldehyd (1) (S. 864), dessen Oxim mittelst $SOCl_2$ in Δβ-Piperideïn-β-nitril (2) übergeführt wird. Das aus diesem Nitril durch Anlagerung von Natriummalonester entstehende Esternitril (3) liefert beim Verseifen mit Barytwasser rac. Cincholoiponsäure (4) in zwei stereoisomeren Formen, deren höher schmelzende bei der Spaltung mittelst Brucin eine mit dem Abbauproduct der Chinabasen identische d-Cincholoiponsäure ergiebt (Wohl, B. **40**, 4698; **42**, 627):

$$\begin{array}{llll}
(1)\ CH_2\!-\!CH & (2)\ CH_2\!-\!CH & (3)\ CH_2\!-\!CH.CH(CO_2R)_2 & (4)\ CH_2\!-\!CH.CH_2CO_2H \\
\dot{C}H_2\ \ \ddot{C}.CHO \longrightarrow & \dot{C}H_2\ \ \ddot{C}.CN \longrightarrow & \dot{C}H_2\ \ \dot{C}HCN & \longrightarrow\ \dot{C}H_2\ \ \dot{C}H.CO_2H \\
\dot{N}H\!-\!\dot{C}H_2 & \dot{N}H\!-\!\dot{C}H_2 & \dot{N}H\!-\!\dot{C}H_2 & \dot{N}H\!-\!\dot{C}H_2
\end{array}$$

Das Jodmethylat der Cincholoiponsäure wird durch Alkali in ähnlicher Weise wie die Hexahydrocinchomeronsäure (S. 868) in Dimethylamidocyclopentancarbonessigsäure umgewandelt (C. 1901 I, 223):

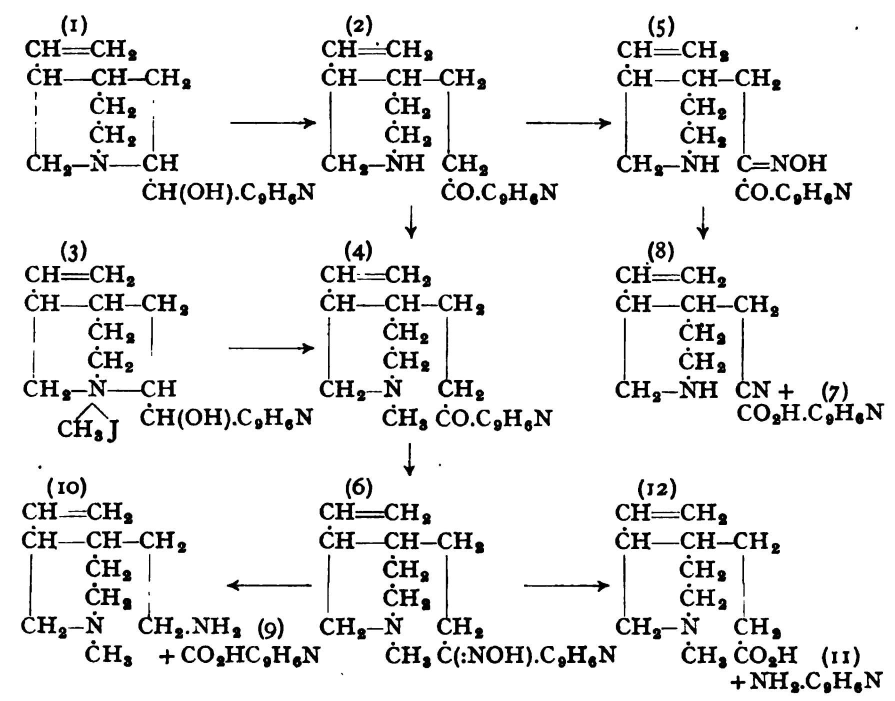
$$\begin{array}{l} J(CH_3)_2N\!-\!CH_2\!-\!CHCO_2R \\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \dot{C}H_2.CH_2.\dot{C}HCH_2CO_2R \end{array} \longrightarrow (CH_3)_2N\!-\!CH\begin{array}{l} \diagup CH_2\!-\!CH.CO_2H \\ \diagdown CH_2\!-\!\dot{C}H.CH_2CO_2H \end{array}.$$

Das oben erwähnte erste Oxydationsproduct des Cinchonins, das **Cinchoninon**, F. 127°, gehört zu den tautomeren Verbindungen; es liefert einerseits als Keton ein Oxim, andererseits mit Acetyl- und Benzoylchlorid eine sich von der Enolform ableitende Acetyl- und Benzoylverbindung. Durch Einwirkung von Amylnitrit und Natriumaethylat wird das Cinchoninon gespalten unter Bildung von Cinchoninsäure und einer Isonitrosoverbindung, die als ein inneres Amidoxim bei der Verseifung Hydroxylamin und Merochinen liefert (B. **41**, 62; A. **365**, 353):

$$\begin{array}{lcl lcl}
CH{=}CH_2 & & CH{=}CH_2 & & CH{=}CH_2 \\
\dot{C}H\!-\!CH\!-\!CH_2 & & \dot{C}H\!-\!CH\!-\!CH_2 & & \dot{C}H\!-\!CH\!-\!CH_2 \\
\ \ \ \ \ \dot{C}H_2 & \longrightarrow & \ \ \ \ \ \dot{C}H_2 & \longrightarrow & \ \ \ \ \ \dot{C}H_2 \\
\ \ \ \ \ \dot{C}H_2 & & \ \ \ \ \ \dot{C}H_2 & & \ \ \ \ \ \dot{C}H_2 \\
CH_2\!-\!\dot{N}\!-\!CH & & CH_2\!-\!\dot{N}\!-\!C{:}NOH & & CH_2\!-\!\dot{N}H\ \ CO_2H \\
\ \ \ \ \ \ \ \ \dot{C}O.C_9H_6N & & \ \ \ +CO_2HC_9H_6N & &
\end{array}$$

Aufspaltung der Chinabasen: Chinatoxine. Die bereits bei der Oxydation der Chinabasen beobachtete Aufspaltung der bicyclischen sog. zweiten

Hälfte der Chinabasen erfolgt auch unter anderen Reactionsbedingungen mit auffallender Leichtigkeit. Kocht man Cinchonin (1) oder Chinin längere Zeit mit verdünnter Essigsäure, so wird die Bindung zwischen der einen CH-Gruppe und dem benachbarten Stickstoffatom gelöst, indem gleichzeitig die CH(OH)-Gruppe in die Ketongruppe übergeht. Aus dem Cinchonin entsteht das isomere Cinchotoxin (2), F. 59°, das ebenso wie das entsprechende Chinotoxin sehr giftig ist und keine antipyretischen Eigenschaften mehr besitzt. Die aus dem Cinchonidin und Chinidin entstehenden »Toxine« sind mit den aus Cinchonin und Chinin gewonnenen identisch. Eine Aufspaltung in gleichem Sinne erfährt das Cinchoninjodmethylat (3) beim Kochen mit Alkali oder verdünnter Essigsäure, wobei unter Abspaltung von HJ n-Methylcinchotoxin (4) entsteht, das auch durch Methylirung von Cinchotoxin gewonnen werden kann. Das Cinchotoxin liefert mit salpetriger Säure eine Monoisonitrosoverbindung. Bemerkenswerte Resultate sind bei der Beckmann'schen Umlagerung dieses Isonitrosocinchotoxins (5) sowie des n-Methylcinchotoxinoxims (6) erhalten worden. Isonitrosocinchotoxin zerfällt hierbei in Cinchoninsäure (7) und das Nitril des Merochinens (8). Beim n-Methylcinchotoxinoxim verläuft die Umlagerung nach zwei Richtungen: es entsteht einerseits Cinchoninsäure (9) und n-Methyl-β-vinyl-γ-aminoaethylpiperidin (10), andererseits γ-Amidochinolin (11) und n-Methylhomomerochinen (12) (B. **40**, 648, 2873; A. **382**, 365):



Das Cinchotoxin hat sich zu einer partiellen Synthese des Cinchonins verwerten lassen; durch Einwirkung von unterbromiger Säure liefert es ein Bromimin, dem durch Natriumaethylat ein Mol. HBr entzogen wird unter Bildung des Cinchoninons, das sich, wie bereits oben erwähnt, zum Cinchonin reduciren lässt (B. **44**, 2088). An dieser Stelle sei auf die

Synthese des der zweiten Hälfte der Chinabasen analog constituirten Chinuclidins (S. 868) hingewiesen.

Abbau von Cinchonin- und Chininchlorid (J. pr. Ch. [2] **61**, 1): Behandelt man Cinchonin und Chinin mit PCl_5, so entstehen *Cinchoninchlorid* (1) und *Chininchlorid*, die beim Kochen mit alkoholischem Kali unter Abspaltung von 1 Mol. HCl *Cinchen* (2) und *Chinen* geben. Cinchonidin und Chinidin gehen bei gleicher Behandlung ebenfalls in Cinchen bez. Chinen über. Dagegen erhält man aus den Chloriden der 4 Alkaloïde: Cinchonin- und Cinchonidinchlorid, Chinin- und Chinidinchlorid durch Reduction unter Ersatz der Cl-Atome durch H vier verschiedene Desoxyverbindungen: *Desoxycinchonin* und *-cinchonidin*, *Desoxychinin* und *-chinidin*.

Cinchen und Chinen werden unter Wasseraufnahme je nach den Versuchsbedingungen in zwei völlig verschiedenen Richtungen gespalten:

Beim Erhitzen mit 20procentiger wässeriger Phosphorsäure zerfallen Cinchen und Chinen in Lepidin (4) bez. Methoxylepidin und Merochinen (3):

```
 (1)                          (2)                          (3)
CH=CH2                       CH=CH2                       CH=CH2
CH—CH–CH2                    CH—CH–CH2                    CH—CH–CH2
|   CH2 |        ——→         |   CH2 |       2H2O         |   CH2 |
|   CH2 |                    |   CH2 |       ——→          |   CH2 |
CH2–N——CH                    CH2–N——C                     CH2–NH  CO2H +  (4)
     CHCl.C9H6N                   CH.C9H6N                        CH3.C9H6N
```

Beim längeren Kochen mit Bromwasserstoffsäure bilden Cinchen und Chinen unter Abspaltung von Ammoniak und bez. auch Brommethyl und Aufnahme von Wasser: *Apocinchen* und *Apochinen*:

$$C_{19}H_{20}N_2 \text{ (Cinchen)} + H_2O = C_{19}H_{19}NO \text{ (Apocinchen)} + NH_3.$$

Durch Abbau und teilweise Synthese ist die Constitution des Apocinchens als eines **γ,2-Oxy-3,4-diaethylphenylchinolins** erwiesen. Das Apochinen ist demnach **γ,2-Oxy-3,4-diaethylphenyloxychinolin.**

Eine Vorstellung über die Bildung des γ,2-Oxy-3,4-diaethylphenylchinolins oder Apocinchens (3) durch Hydrolyse des Cinchens (1) vermag man unter Annahme obiger Cinchoninformel (S. 917) an der Hand folgenden Schemas zu gewinnen:

```
(1) CH=CH2                 +H2O  [ (2) CH=CH2              ] (3) CH2—CH3
    /CH—CH2\               -NH3  [     /CH—CHO             ]     /C===C(OH)\
CH<CH2—CH2>N              ——→    [ CH<CH=CH2         ——→   ] C<CH2—CH3    >CC9H6N.
    \CH2—C===CHC9H6N             [     \CH2—CH=CHC9H6N     ]     \CH———CH/
```

Die Umlagerung des hypothetischen Zwischenproductes (2) in das Phenylchinolinderivat würde eine Analogie in den Uebergängen der olefinischen Terpene (S. 467) in cyclische Verbindungen finden, z. B. der Bildung von Isopulegol aus Citronellal (S. 469) u. a. m.

Strychnosbasen. In den Krähenaugen oder Brechnüssen, den Samen von *Strychnos nux vomica*, und den Ignatiusbohnen, den Samen von *Strychnos Ignatii*, finden sich zwei sehr giftige Basen, das Strychnin und Brucin (1818 und 1819 von Pelletier und Caventou entdeckt), deren Constitution noch nicht genügend aufgeklärt ist.

Strychnin $C_{21}H_{22}N_2O_2$, F. 284°, Kp.$_5$ 270° (B. **19**, R. 30), linksdrehend, reagirt alkalisch, schmeckt äusserst bitter und erregt Starrkrampf. Strychnin ist eine ungesättigte, einsäurige, tertiäre Aminbase, es addirt Halogen-

alkyle (A. **304**, 49); das zweite N-Atom steht mit einer CO-Gruppe in Lactambindung. Es geht dies hervor aus der Umwandlung des Strychnins (1) durch Erwärmen mit Natriumalkoholatlösung in Strychninsäure (2) $C_{21}H_{24}N_2O_3$, welche beim Kochen mit Säuren wieder Strychnin bildet. Behandelt man Strychninjodmethylat (3) mit feuchtem Silberoxyd, so entsteht Methylstrychnin (4), das sich als *Strychninsäuremethylbetaïn* erweist, da es auch aus dem Silbersalz des Strychninsäurejodmethylates entsteht; es findet also hier ein Bindungswechsel der Carboxylgruppe vom einen zum anderen N-Atom, von der Lactam- zur Betaïnbindung statt:

$$\text{(1)}\ (C_{20}H_{22}O)\left\langle\begin{array}{l}N\\ -CO\\ \dot{N}\end{array}\right. \rightleftarrows \text{(2)}\ (C_{20}H_{22}O)\left\langle\begin{array}{l}N\\ -COOH\\ NH\end{array}\right. ;\quad \text{(3)}\ (C_{20}H_{22}O)\left\langle\begin{array}{l}N(CH_3)J\\ -CO\\ \dot{N}\end{array}\right. \rightarrow \text{(4)}\ (C_{20}H_{22}O)\left\langle\begin{array}{l}N(CH_3)\rangle \\ -CO-\!\!-\!\!-\rangle O.\\ NH\end{array}\right.$$

Durch Erhitzen mit Wasser auf 160—180° geht das Strychnin in eine isomere Base, das Isostrychnin, F. 214°, über, die ebenso wie das Strychnin durch Erwärmen mit Natriumalkoholatlösung zu einer Säure, der Isostrychninsäure aufgespalten wird (B. **38**, 2787).

Durch Reduction des Strychnins mit Wasserstoff und colloïdalem Palladium wird als erstes Reductionsproduct ein Dihydrostrychnin $C_{21}H_{24}N_2O_2$, erhalten (B. **44**, 2863). Mit HJ-Säure und Phosphor entsteht Desoxystrychnin $(C_{20}H_{26}N)\left\langle\begin{array}{l}CO\\ \dot{N}\end{array}\right.$, welches noch Lactam ist, während Electrolyse Tetrahydrostrychnin $(C_{20}H_{22}NO)\left\langle\begin{array}{l}CH_2OH\\ NH\end{array}\right.$ bez. Strychnidin $(C_{20}H_{22}NO)\left\langle\begin{array}{l}CH_2\\ \dot{N}\end{array}\right.$, also Reduction der Lactamgruppe ergiebt. Durch weitere Reduction wird auch das zweite O-Atom, dessen Funktion noch nicht sicher gestellt ist, eliminirt; es entstehen Dihydrostrychnolin $C_{21}H_{28}N_2$ und Strychnolin $C_{21}H_{26}N_2$. Umwandlungsproducte des Strychnins, welche nicht mehr den Lactamring enthalten, erinnern in ihrem Verhalten an die Tetrahydrochinoline (S. 883). Durch Einwirkung von Salpetersäure sind aus Strychnin verschiedene Nitroderivate und weiterhin Pikrinsäure sowie eine als *Dinitrodioxychinolin* aufgefasste Säure erhalten worden (Tafel, A. **301**, 285). Durch Oxydation mit MnO_4K in Acetonlösung liefert das Strychnin die Strychninonsäure $C_{21}H_{20}O_6N_2$, eine zweibasische Ketonsäure, die durch Natriumamalgam zur entsprechenden Oxysäure, der Strychninolsäure $C_{21}H_{22}O_6N_2$, reducirt wird. Letztere zerfällt durch Einwirkung von verdünntem Alkali schon in der Kälte in Glycolsäure und das neutral reagirende Strychninolon $C_{19}H_{18}O_3N_2$ (B. **43**, 2417). Durch Erwärmen mit Wasserstoffsuperoxyd geht Strychnin in Strychninoxyd $C_{21}H_{22}N_2O_3$, und Strychninperoxyd $C_{21}H_{22}N_2O_4$, über, die unter Sauerstoffabgabe das Strychnin regeneriren (B. **38**, 2782; C. 1910 II, 887). Durch Einwirkung von MnO_2 und schwefliger Säure bildet das Strychnin drei isomere Strychninmonosulfosäuren $C_{21}H_{21}O_2N_2(SO_3H)$, die durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser getrennt werden können (B. **42**, 2681).

Brucin $C_{21}H_{20}(OCH_3)_2N_2O_2 + 4H_2O$, F. 178° (wasserfrei), linksdrehend, wirkt ähnlich aber schwächer als Strychnin. In seinen chemischen Umwandlungen verhält es sich dem Strychnin ausserordentlich ähnlich; es enthält zwei Methoxylgruppen und ist wahrscheinlich als Dimethoxystrychnin aufzufassen. Durch Natriumalkoholat wird es analog dem Strychnin in Brucinsäure $C_{20}H_{21}(OCH_3)_2N_2O(COOH)$ umgewandelt, die schon beim Kochen mit Wasser Brucin wiederbildet. Durch Wasserstoff und colloïdales Palladium wird es in Dihydrobrucin $C_{23}H_{28}O_4N_2$, durch electrolytische Reduction

in Tetrahydrobrucin $[C_{20}H_{20}(OCH_3)_2ON]<^{CH_2OH}_{NH}$ und Brucidin $[C_{20}H_{20}(OCH_3)_2ON]<^{CH_2}_{N}$ übergeführt (A. 304, 24).

Kaliumpermanganat oxydirt das Brucin zur Brucinonsäure $C_{23}H_{24}O_8N_2$, die sich wie die entsprechende, aus dem Strychnin gewonnene Strychninonsäure (s. o.) in Brucinolsäure $C_{22}H_{26}O_8N_2$, und Brucinolon $C_{21}H_{22}O_5N_2$, überführen lässt (B. 42, 3703). Mit Wasserstoffsuperoxyd giebt Brucin: Brucinoxyd $C_{23}H_{26}N_2O_5$ und Brucinperoxyd $C_{23}H_{26}N_2O_6$. Mit MnO_2 und schwefliger Säure entstehen vier isomere Brucinmonosulfosäuren $C_{23}H_{25}N_2O_4(SO_3H)$ (B. 44, 3049). Das Brucin löst sich in conc. Salpetersäure mit roter Farbe, die beim Erwärmen in Gelb und nach Zusatz von Zinnchlorür in Violett übergeht. Es entsteht hierbei aus dem Brucin zunächst unter Entmethylirung und Oxydation ein rot gefärbtes Chinon $C_{21}H_{20}O_4N_2$, das durch weitere Einwirkung der Salpetersäure unter gleichzeitigem Eintritt einer Nitrogruppe das gelb gefärbte sog. Kakothelin $C_{21}H_{21}O_7N_3$ liefert. Durch Reduction des Chinons mit schwefliger Säure erhält man das entmethylirte Brucin $C_{21}H_{20}(OH)_2N_2O_2$ (B. 44, 2136. 3040). Brucinolon und die Brucinsulfosäuren zeigen gegenüber Salpetersäure das gleiche Verhalten. Ueber Constitutionsformeln des Strychnins und Brucins s. C. 1910 I, 1361.

Veratrumalkaloïde finden sich neben Veratrumsäure (S. 328) in der weissen Niesswurzel von *Veratrum album* und im Sabadillsamen von *Veratrum sabadilla*. Das **krystallisirte Veratrin** (B. 26, R. 284) oder **Cevadin** $C_{32}H_{49}NO_9$, F. 202°, krystallisirt aus Alkohol mit 1 Mol. Krystallalkohol, löst sich in conc. SO_4H_2 mit gelber Farbe, die allmählich blutrot wird. Durch alkohol. Kali wird es in **Cevin** $C_{27}H_{43}NO_8$ und Tiglinsäure $C_5H_8O_2$ (s. Bd. I) gespalten (B. 32, 800; C. 1902 I, 1155). Das Cevadin enthält eine freie OH-Gruppe: $C_{27}H_{41}NO_6(OH)(O.COC_4H_7)$, das Cevin zwei OH-Gruppen $C_{27}H_{41}NO_6(OH)_2$; das N-Atom ist wahrscheinlich tertiär gebunden (B. 37, 1946).

Morphin- und Isochinolingruppe der Pflanzenalkaloïde.

Opiumbasen. Im Opium, dem eingetrockneten Milchsafte der grünen Samenkapseln des Mohns, *Papaver somniferum*, finden sich neben Meconsäure und Meconin (S. 339) eine Reihe von Basen, von denen erwähnt seien:

Morphin	$C_{17}H_{19}NO_3$ (12 pct.)	Papaverin	$C_{20}H_{21}NO_4$	(0,8 pct.)
Codeïn	$C_{18}H_{21}NO_3$ (0,3 pct.)	Narcotin	$C_{22}H_{23}NO_7$	(5 pct.)
Thebaïn	$C_{19}H_{21}NO_3$ (0,4 pct.)	Narceïn	$C_{23}H_{27}NO_8$	(0,2 pct.)
		Laudanosin	$C_{21}H_{27}NO_4$	(0,0008 pct.).

Während die Constitution von *Papaverin, Narcotin, Narceïn* und *Laudanosin* aufgeklärt ist und durch den synthetischen Aufbau dieser Alkaloïde bestätigt werden konnte, ist die Natur der Hauptbase des Opiums: des Morphins und seiner Verwandten Codeïn und Thebaïn, noch nicht mit völliger Sicherheit erkannt. Sie enthalten sehr wahrscheinlich keinen Isochinolinring, werden aber doch im Zusammenhange mit den anderen Opiumbasen abgehandelt, deren medicinisch wichtigste das Morphin ist.

Morphin $C_{17}H_{17}NO(OH)_2 + H_2O$ krystallisirt aus Alkohol in kleinen Prismen, schmeckt bitter und wirkt in geringen Mengen schlaferregend.

Es reagirt alkalisch und stellt eine tertiäre einsäurige Base dar. Sein officinelles HCl-Salz $C_{17}H_{19}NO_3.HCl + 3H_2O$, *Morphinum hydrochloricum*, bildet seideglänzende, feine Nadeln, findet vielfache Anwendung als schmerzstillendes, schlaferregendes Mittel.

Das Morphin ist das erste aus dem Pflanzenreich isolirte Alkaloïd (Sertürner 1806). Seine Zusammensetzung wurde 1848 von Laurent ermittelt.

Die Lösungen des Morphins und seiner Salze werden durch Eisenchlorid dunkelblau gefärbt; die Lösung in conc. Schwefelsäure wird durch wenig Salpetersäure blutrot gefärbt. Morphin ist leicht oxydirbar, wobei sich 2 Mol. unter Austritt von 2 H-Atomen zu **Pseudomorphin** $(C_{17}H_{18}NO_3)_2$ vereinigen (A. **294**, 206). Bei der Reduction von Morphin mit Wasserstoff und colloïdalem Palladium entsteht unter Aufnahme von 2 H-Atomen Dihydromorphin $C_{17}H_{21}O_3N$ (B. **44**, 2865). Morphin enthält 2 Hydroxyle und verhält sich wie ein Phenolalkohol, indem es Salze mit nur einem Metallatom, aber Diacidylderivate liefert: Diacetylmorphin ist unter dem Namen *Heroïn* officinell. Bei der Destillation mit Zinkstaub liefert Morphin: Phenanthren (s. S. 925 Constitutionsformel) neben einem Gemenge zweier Basen (B. **34**, 1162).

Durch Behandlung mit Phosphorhaloïden oder durch Einwirkung wasserfreier, flüssiger Halogenwasserstoffsäuren wird das alkoholische Hydroxyl im Morphin durch Halogen ersetzt unter Bildung von Chlormorphid $C_{17}H_{17}Cl(OH)O$ und Brommorphid, aus denen durch Hydrolyse drei mit dem Morphin isomere Basen: α-, β- und γ-Isomorphin erhalten werden (vgl. unter Codeïn) (B. **41**, 975).

Durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 140—150°, oder durch Einwirkung anderer wasserentziehender Mittel, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure etc. wird das Morphin in das um ein Mol. H_2O ärmere

Apomorphin $C_{17}H_{17}NO_2$ (1) umgewandelt. Dasselbe ist in seinen physiologischen Eigenschaften vom Morphin völlig verschieden; es ist kein Narkoticum mehr, sondern ein starkes Brechmittel. Sein Brommethylat findet unter dem Namen *Euporphin* medicinische Verwendung. Das Apomorphin enthält im Gegensatz zum Morphin zwei Phenolhydroxyle. Sein Dimethylaether konnte durch Spaltung seines Jodmethylats nach der Hofmannschen Methode zum Dimethylapomorphimethin (2), 3,4-Dimethoxy-8-vinylphenanthren und letzteres durch Oxydation zur 3,4-Dimethoxyphenanthren-8-carbonsäure (3) abgebaut werden (B. **40**, 1984). Da sich die Haftstelle des Stickstoffatoms aus dem Zusammenhang des Morphins mit dem Codeïn ergiebt (s. u. Oxycodeïn), kann die Constitution des Apomorphins als sichergestellt gelten:

(1) H_2HNCH_3, CH_2, CH_2, HO, HO → (2) $N(CH_3)_2$, CH_2, CH_2, CH_3O, CH_3O → (3) CH_3O, CH_3O, CO_2H

Aus dem Vergleich mit der gleichartig verlaufenden Umwandlung von Thebaïn in Morphothebaïn und Thebenin (S. 926) ergiebt sich, dass der Uebergang von Morphin in Apomorphin mit einer weitgehenden Umlagerung verbunden sein muss, so dass aus der Constitution des Apomorphins ein Rückschluss auf den Bau des Morphins nicht gezogen werden darf.

Codeïn $C_{17}H_{17}NO(OCH_3)OH$, F. 150°, ist im Opium enthalten und kann aus Morphin durch Methylirung mit Kalihydrat und Jodmethyl oder Dimethylsulfat, sowie mittelst Diazomethan gewonnen werden und ist demnach als **Methylmorphin** zu betrachten (B. **14**, 1413; C. 1899 II, 408). Sein Jodmethylat (1) liefert beim Erhitzen mit Alkali das sog. **α-Methylmorphimethin** (2), F. 118°. Dieses zerfällt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in die Acetylester des Oxaethyldimethylamins (4) und des *Methylmorphols* oder *4-Oxy-3-methoxyphenanthrens* (3) (B. **37**, 3494):

(1) $CH_3O.C_6H_2$—CH_2, O<, $HO.C_6H_5$—CH, CH_2—CH_2 >N.CH₃(J)(CH₃) → (2) $CH_3O.C_6H_2$—CH, O<, $HO.C_6H_5$—CH (‖), CH_2—$CH_2.N(CH_3)_2$ → (3) $CH_3O[3]$, $HO[4]$ } C_6H_2—CH ‖ C_6H_4—CH + (4) $HOCH_2$—$CH_2N(CH_3)_2$

Die Constitution des Morphols oder 3,4-Dioxyphenanthrens wird durch seine Oxydation zu Morpholchinon (Dioxyphenanthrenchinon) und weiterhin zu Phtalsäure, sowie durch den Aufbau des Dimethylmorphols (3,4-Dimethoxyphenanthrens) aus 2,3,4-Amidodimethoxy-α-phenylzimmtsäure (vgl. S. 657, 658) bewiesen (B. **33**, 1810, 1824). — Andrerseits wird bei der Spaltung des Methylmorphimethinjodmethylats durch alkohol. Alkali neben Trimethylamin Morphenol $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH.C_6H_3}{\ddot{C}H.\dot{C}_6H_2(OH)}\rangle O$, ein Diphenylenoxyd-artiges Phenanthrenderivat, erhalten (B. **33**, 352; **34**, 2722).

Durch vorsichtige Oxydation mit Chromsäure liefert das Codeïn ein **Oxycodeïn** $C_{17}H_{16}NO(OCH_3)(OH)_2$ (1). Dasselbe enthält zwei alkoholische Hydroxylgruppen und geht analog wie das Codeïn durch Abbau seines Jodmethylats in das Oxymethylmorphimethin (2) über, das Ketoneigenschaften besitzt. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid zerfällt letzteres in Acetyloxaethyldimethylamin und Methyldiacetyl-trioxyphenanthren (3), das durch Oxydation in Methylacetylmorpholchinon (4) (S. 662) übergeht:

(1) $CH_3OC_6H_2.CH_2$, O<, $HOC_6H_5.C(OH)$, CH_2—CH_2 >NCH_3 → (2) $CH_3OC_6H_2.CH_2$, O<, $HOC_6H_5.CO$, CH_2—$CH_2.N(CH_3)_2$ → (3) CH_3O, CH_3COO } $C_6H_2.CH$ ‖ $C_6H_4.COCOCH_3$ → (4) CH_3O, CH_3COO } $C_6H_2.CO$ | $C_6H_4.CO$

Es folgt hieraus, 1. dass sich das neu eingetretene Hydroxyl an einem der Brückenkohlenstoffatome des Phenanthrenkernes (9 oder 10) befindet, 2. aus der alkoholischen Funktion dieser Hydroxylgruppe, dass die Phenanthrenbrücke in den Morphiumalkaloïden hydrirt ist und 3. aus der Umwandlung der Hydroxylgruppe in eine Carbonylgruppe beim Uebergang des Oxycodeïns in Oxymethylmorphimethin, dass »in den Morphiumalkaloïden der Stickstoff des Seitenringes an die hydrirte Brücke des Phenanthrenkernes gebunden ist« (B. **40**, 1980, 2042).

Durch Permanganat in Acetonlösung oder durch Chromsäuremischung in der Wärme wird Codeïn zu **Codeïnon** $C_{18}H_{19}NO_3$ oxydirt, dessen Oxim-bildende Ketongruppe aus der alkohol. OH-Gruppe des Morphins (s. oben) entsteht. Im Gegensatz zum Codeïn und in Analogie zum Thebaïn wird Codeïnon durch Kochen mit Essigsäureanhydrid direct gespalten in die Acetylester des Oxaethylmethylamins und 3-Methoxy-4,6-dioxyphenanthrens.

Mit Phosphorhaloïden entstehen aus Codeïn analog wie aus Morphin durch Ersatz des alkoholischen Hydroxyls durch Halogen Chlorokodid $C_{17}H_{17}Cl(OCH_3)O$ und Bromokodid. Aus ihnen wird durch Hydrolyse das Codeïn nicht zurückgebildet, vielmehr erhält man je nach den Bedingungen drei Isomere des Codeïns, das Isocodeïn, Pseudocodeïn und Allopseudocodeïn. Von diesen ist das Isocodeïn mit dem Codeïn stereoisomer, da die Oxydation mit CrO_3 zum gleichen Codeïnon (s. o.) führt. Ebenso sind Pseudocodeïn und Allopseudocodeïn unter sich structuridentisch, liefern aber bei der Oxydation ein mit dem Codeïnon isomeres Pseudocodeïnon, dessen Jodmethylat durch Kochen mit Alkohol zum 3-Methoxy-4,8-dioxyphenanthren abgebaut wird. Die Ueberführung von Codeïn in Pseudocodeïn und Allopseudocodeïn ist also mit einer Verschiebung des Alkoholhydroxyls von der Stellung 6 nach 8 verbunden. Da durch Ersatz der OH-Gruppe durch Wasserstoff aus sämtlichen isomeren Formen des Codeïns das gleiche Desoxycodeïn $C_{18}H_{21}NO_2$ entsteht, ihnen allen also das gleiche Kohlenstoffstickstoffskelett zu Grunde liegt, kann in den Morphiumalkaloïden für die Angliederung des stickstoffhaltigen Ringes an den Phenanthrenkern die Stellung 8 nicht in Betracht kommen. Auch die Stellung 7 ist durch den Nachweis einer reactionsfähigen, dem Carbonyl benachbarten CH_2-Gruppe im Codeïnon und Pseudocodeïnon ausgeschlossen. Diese Tatsachen haben im Verein mit den unten beschriebenen Umwandlungen des Thebenins (S. 926) zur Aufstellung der sog. »Brückenformel« für das Morphin geführt (Knorr, B. **40**, 3341):

Beim Schmelzen von Codeïn oder besser von Pseudocodeïn mit Oxalsäure entsteht das **Pseudoapocodeïn** $C_{18}H_{19}NO_2$, der 3-Methylaether des Apomorphins (B. **41**, 3050).

Thebaïn $C_{17}H_{15}NO(OCH_3)_2$, silberglänzende Tafeln, F. 193°, steht dem Codeïnon besonders nahe, in das es beim Verseifen mit verd. Mineralsäuren unter Abspaltung einer Methylgruppe übergeht. Das Thebaïn erweist sich hiernach als der Methylaether der Enolform des Codeïnons. Der Zusammenhang zwischen den drei Morphiumalkaloïden: Morphin, Codeïn und Thebaïn kann durch folgendes Schema wiedergegeben werden (B. **39**, 1409):

$$C_{15}H_{14}NO\left\{\begin{array}{l}-OH\\ -C{<}^{H}_{OH}\\ -CH_2\end{array}\right. \xrightarrow[KOH]{CH_3J} C_{15}H_{14}NO\left\{\begin{array}{l}-OCH_3\\ -C{<}^{H}_{OH}\\ -CH_2\end{array}\right. \xrightarrow{O} C_{15}H_{14}NO\left\{\begin{array}{l}-OCH_3\\ -CO\\ -CH_2\end{array}\right. \xleftarrow{HCl} C_{15}H_{14}NO\left\{\begin{array}{l}-OCH_3\\ -COCH_3\\ -CH\end{array}\right.$$

Morphin — Codeïn — Codeïnon — Thebaïn.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird das Thebaïn in die Acetylester des Oxaethylmethylamins und des 3,6-Dimethoxy-4-oxyphenanthrens, *Thebaols*, gespalten; letzteres ist durch Synthese aus 2-Amino-3,4-dimethoxy-α-(p-methoxyphenyl-)zimmtsäure aufgebaut worden (vgl. Phenanthrensynthesen S. 657) (B. **35**, 4400).

Durch Erhitzen mit Salzsäure wird das Thebaïn je nach der Concentration der Säure in zweifacher Weise umgewandelt. Beim kurzen Erwärmen mit verdünnter Salzsäure entsteht eine secundäre Base, das Thebenin $C_{17}H_{14}N(OH)_2(OCH_3)$, mit conc. Salzsäure eine isomere tertiäre Base, das Morphothebaïn $C_{17}H_{14}N(OH)_2(OCH_3)$, in beiden Fällen unter primärer Bildung von Codeïnon (S. 924), das unter den gleichen Reactionsbedingungen ebenfalls in Thebenin bez. Morphothebaïn übergeht. Das Morphothebaïn ist ein Analogon des Apomorphins (S. 923). Sein Dimethylaether kann nach der Hofmann'schen Methode zum 3,4,6-Trimethoxy-8-vinylphenanthren und dieses durch Oxydation zur 3,4,6-Trimethoxyphenanthren-8-carbonsäure abgebaut werden (A. **373**, 52; **382**, 50). Dagegen liefert der Dimethylaether des Thebenins durch analogen Abbau die 3,4,8-Trimethoxyphenanthren-5-carbonsäure. Die stickstoffhaltige Seitenkette zweigt also im Thebenin und daher vermutlich auch in den drei Morphiumalkaloïden, Morphin, Codeïn und Thebaïn vom C-Atom 5 des Phenanthrenkernes ab. Hiermit steht in Uebereinstimmung, dass das aus dem Thebenin durch Behandlung mit Jodmethyl und darauffolgender Spaltung mit Kalilauge entstehende Thebenol $(CH_3O)(HO)C_{14}H_6\left\{\begin{matrix}CH_2\\O\end{matrix}\right\rangle O$ bei der Zinkstaubdestillation Pyren (S. 663) liefert (B. **43**, 2128). Auch aus Thebenin entsteht durch Zinkstaubdestillation Pyren, neben der Base Thebenidin $C_{14}H_9N$, die dem Phenanthridin (S. 894) ähnelt (B. **34**, 767). Auffallend ist bei der Thebeninbildung die Verschiebung der OH-Gruppe von der Stellung 6 nach 8, ähnlich wie bei dem Uebergang von Codeïn in Pseudocodeïn (S. 925). Dieser Befund findet in der Bildung von Triacetylthebenin beim Erhitzen von Pseudocodeïnon mit Essigsäureanhydrid seine Bestätigung (A. **373**, 56). In der folgenden Tabelle seien die wichtigsten Umwandlungen des Thebaïns wiedergegeben:

Thebaol ← Thebaïn → Thebenin

Morphothebaïn → 3,4,6-Trimethoxyphenanthren-8-carbonsäure   3,4,8-Trimethoxyphenanthren-5-carbonsäure.

Papaverin (1) *Tetramethoxybenzylisochinolin* $C_{20}H_{21}NO_4$, F. 148°. Seine Constitution folgt aus seinen Spaltungen: HJ-Säure spaltet $4CH_3J$ ab, es

entsteht Papaverolin (2). MnO_4K verwandelt das Papaverin in das ebenfalls im Opium aufgefundene (C. 1911 I, 987) Papaveraldin (3) oder Tetramethoxybenzoylisochinolin. Durch schmelzendes KOH wird Papaverin gespalten in Dimethoxyisochinolin (4) und Veratrumsäure (5) (S. 328). Durch Oxydation von Papaveraldin entstehen Papaverinsäure, α-Dimethoxybenzoylpyridin-β,γ-dicarbonsäure (6), *Dimethoxyisochinolincarbonsäure* (7), α,β,γ-*Pyridintricarbonsäure* (8) und *Metahemipinsäure* (9) (G. Goldschmiedt, B. **21**, R. 650); in dem folgenden Schema sind die an den Ringen stehenden Wasserstoffatome der besseren Uebersicht halber weggelassen:

Synthese des Papaverins (A. Pictet, B. **42**, 2943): Die aus dem Acetoveratron (S. 317) mit Amylnitrit und Natriumaethylat entstehende Isonitrosoverbindung wird mit Zinnchlorür und Salzsäure zum ω-Amidoacetoveratron (1) reducirt. Dieses condensirt sich mit Homoveratrumsäurechlorid (2) bei Gegenwart von Alkali zum Homoveratroyl-ω-amidoacetoveratron (3), das durch Natriumamalgam zum Homoveratroyl-oxy-homoveratrylamin (4) reducirt wird. Letzteres geht durch Behandlung mit P_2O_5 in siedender Xylollösung (vgl. Isochinolinsynthesen S. 889) unter Abspaltung von $2H_2O$ in Papaverin (5) über:

Von anderen Umsetzungen des Papaverins sind die der Papaverinhalogenalkylate hervorzuheben. Durch Behandlung mit verdünnten Alkalien liefern sie unter Verseifung einer Methoxylgruppe des Isochinolinkernes Phenolbetaïne, aus denen durch Erhitzen mit Jodmethyl die Papaverinjodalkylate zurückgebildet werden (A. **358**, 288):

Durch Einwirkung von concentrirtem Alkali werden die Halogenalkylate des Papaverins unter Abspaltung von Halogenwasserstoff in n-Alkylisopapaverine übergeführt, die mit Säuren die quaternären Salze regeneriren, durch Oxydation in n-Alkylisochinolone und Methylvanillin gespalten werden (B. **37**, 520), z. B.:

$$(CH_3O)_2C_6H_2\langle{}^{\overset{CH_2C_6H_3(OCH_3)_2}{|}}_{C=NCl(C_7H_7)}_{CH=CH} \leftrightarrow (CH_3O)_2C_6H_2\langle{}^{\overset{CHC_6H_3(OCH_3)_2}{||}}_{C-NC_7H_7}_{CH=CH} \rightarrow (CH_3O)_2C_6H_2\langle{}^{\overset{OCHC_6H_3(OCH_3)_2}{+}}_{CO-NC_7H_7}_{CH=CH}$$

Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali endlich wird Papaverinjodmethylat unter Abspaltung von Methylamin in Tetramethoxy-β-phenyl-α-naphtol $(CH_3O)_2C_6H_2\langle{}^{CH=CH}_{C(OH):\dot{C}-C_6H_3(OCH_3)_2}$ umgewandelt (vgl. den Uebergang von α-Benzylisochinolinjodmethylat in β-Phenyl-α-naphtol S. 891) (A. **362**, 305).

[Strukturformel: Laudanosin. — Ring mit H, CH, CH_3O, CH_3O, H, CH_2; NCH_3, CH_2; Brücke CH_2 zum Benzolring mit H, H, OCH_3, OCH_3]

Laudanosin.

Laudanosin $C_{21}H_{27}NO_4$, F. 115°, findet sich nur in sehr geringer Menge (ca. 0,0008 pct.) im Opium. Es steht zum Papaverin in naher Beziehung, dessen Chlormethylat durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in das Chlorhydrat des [d+l]-Laudanosins übergeht, das demnach als n-*Methyltetrahydropapaverin* zu betrachten ist. Das [d+l]-Laudanosin kann mittelst seines chinasauren Salzes in die optisch activen Antipoden gespalten werden, von denen die rechtsdrehende Modification mit dem Laudanosin des Opiums identisch ist. Die Synthese des Papaverins schliesst demnach diejenige des Laudanosins in sich. Ueber eine weitere Synthese desselben, die über das Dihydropapaverin führt, s. B. **42**, 1979.

Narcotin (1) (s. Schema S. 929) $C_{22}H_{23}NO_7$, F. 176°, $[\alpha]_\gamma = 207{,}35°$, wird von Morphin durch Kalilauge, in der es unlöslich ist, getrennt (1817 Robiquet). Beim Erhitzen mit Alkohol oder Essigsäure auf höhere Temperatur wird es racemisirt zu dem ebenfalls unter den Opiumalkaloïden aufgefundenen, aber wahrscheinlich erst secundär aus dem Narcotin entstandenen **Gnoskopin** = [d+l]-Narcotin, F. 233°, das mittelst seines d-bromcamphersulfosauren Salzes in d- und l-Narcotin gespalten werden kann (C. 1911 I, 1861; B. **44**, 800). Durch Erhitzen mit Wasser auf 140° wird das Narcotin in Cotarnin (2) $C_{12}H_{15}NO_4$, F. 125° (1844 Wöhler, A. **50**, 1) und Mekonin (S. 339) (3) gespalten; letzteres geht durch Oxydation in Opiansäure (S. 341) und Hemipinsäure (S. 347) über.

Das Cotarnin ist eine »Pseudoammoniumbase« der Isochinolinreihe (vgl. S. 874 und 890), aus der durch Säuren die Salze der isomeren echten Ammoniumbase hervorgehen. Wie für diese Pseudobasen ist auch für das Cotarnin die desmotrope Formel eines sec. Amidoaldehyds in Betracht zu ziehen (B. **33**, 2273; C. 1904 II, 455):

$$C_8H_6O_3\begin{cases}CH(OH).\dot{N}CH_3\\CH_2\text{——}\dot{C}H_2\end{cases} \text{od.} C_8H_6O_3\begin{cases}CHO\quad NHCH_3\\CH_2\text{—}\dot{C}H_2\end{cases} \underset{NaOH}{\overset{HCl}{\rightleftarrows}} C_8H_6O_3\begin{cases}CH{=}NCl(CH_3)\\CH_2\text{-}\dot{C}H_2\end{cases}$$

Aus diesem tautomeren Character des Cotarnins erklären sich die z. T. einander widersprechenden Reactionen desselben. So liefert das Cotarnin als Aldehyd mit Hydroxylamin ein Cotarninoxim (A. **254**, 335), mit Anilin Cotarninanil, das mit Jodmethyl in der Kälte ein quaternäres Trimethyl-

ammoniumjodid $C_8H_6O_3\begin{cases}CH{:}NC_6H_5\\C_2H_4N(CH_3)_3J\end{cases}$ giebt (B. **36**, 1522). Auch mit Ketonen und Substanzen mit reactionsfähiger Methylengruppe condensirt sich das Cotarnin unter Wasserabspaltung zu Verbindungen, für die z. T., wie für das Anhydrocotarninaceton $C_8H_6O_3\begin{cases}CH{:}CHCOCH_3\\CH_2.CH_2{:}NHCH_3\end{cases}$ die offene Formel durch Darstellung eines Benzoylderivats bewiesen werden konnte (B. **37**, 2744). Andererseits liefert das Cotarnin bei der Reduction (vgl. B. **31**, 1577) Hydrocotarnin (4), bei der Oxydation mit MnO_4K Oxycotarnin (5) (C. 1900 I, 1029; B. **35**, 1737), die beide als wahre Tetrahydroisochinolinderivate aufzufassen sind. Durch weitere Oxydation geht das Oxycotarnin in Cotarnsäure (6), eine Methylmethylentrioxybenzoldicarbonsäure über, die durch Erhitzen mit Salzsäure Methylmethylengallussäure, mit Jodwasserstoff Gallussäure liefert (W. Roser, A. **249**, 156; **254**, 334; **272**, 221; Synthese der Cotarnsäure s. C. 1910 I, 542). Salpetersäure oxydirt das Cotarnin zur Apophyllensäure (7), dem Methylbetaïn der Cinchomeronsäure (vgl. B. **29**, 2190). Beim Kochen mit verdünnter Essigsäure wird das Narcotin analog den Chinaalkaloïden (S. 919) zu einem Keton, dem Nornarceïn (8), aufgespalten, dessen Isonitrosoverbindung bei der Beckmann'schen Umlagerung in Hemipinsäure (10) und ein Nitril (9) zerfällt (A. **377**, 223):

(1) Narcotin — (2) Cotarnin — (3) Mekonin

(4) Hydrocotarnin — (5) Oxycotarnin — (6) Cotarnsäure — (7) Apophyllensäure

(8) Nornarceïn — (9) + (10) Hemipinsäure.

Die Stellung der CH_3O- und CH_2O_2-Gruppen im Isochinolinkern des Narcotins, Cotarnins u. s. w. geht aus folgendem hervor: Wie o-Methoxybenzaldehydanil (S. 313) im Gegensatz zum m- und p-Derivat durch Behandeln mit Jodmethyl in Methylanilin und o-Oxybenzaldehyd zerlegt wird, so geht auch das Cotarninanil (s. o.) mit Jodmethyl in der Wärme etc. in einen o-Oxyaldehyd über (B. **36**, 1523) ein Beweis für die Orthostellung der CH_3O- und CHO-Gruppe im Cotarnin. Ueber die Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf Cotarnin s. B. **44**, 2353.

Synthese des Cotarnins und Narcotins: Die aus Myristicinaldehyd $CH_3O[3]CH_2O_2[4,5]C_6H_2[1]CHO$ durch Condensation mit Essigester, Verseifung und Reduction gewonnene 3-Methoxy-4,5-methylendioxyphenyl-

propionsäure $CH_3O[3]CH_2O_2[4,5]C_6H_2[1]CH_2.CH_2CO_2H$, wird durch Behandlung ihres Amids mit Hypochlorit in das Homomyristicylamin $CH_3O[3]CH_2O_2[4,5]C_6H_2[1]CH_2.CH_2NH_2$ übergeführt. Die Phenacetylverbindung dieser Base (1) condensirt sich durch Erhitzen mit P_2O_5 in Xylol zum 1-Methoxy-2,3-methylendioxy-α-benzyldihydroisochinolin (2), dessen Jodmethylat durch Zinn und Salzsäure zum α-Benzylhydrocotarnin (3) reducirt wird. Letzteres wird durch Braunstein und verdünnte Schwefelsäure unter Abspaltung von Benzaldehyd zu Cotarnin (4) oxydirt (C. 1910 II, 478; vgl. a. C. 1911 II, 1267, 1816):

(1) H CH₂ … (2) H CH₂ … (3) H CH₂ … (4) H CH₂

$CH_2\langle O \rangle$ — CH_2, NH, CH_3O, CO, $CH_2C_6H_5$ → $CH_2\langle O \rangle$ — CH_2, N, CH_3O, C, $CH_2C_6H_5$ → $CH_2\langle O \rangle$ — CH_2, NCH_3, CH_3O, CH, $CH_2C_6H_5$ → $CH_2\langle O \rangle$ — CH_2, NCH_3, CH_3O, CHOH

Cotarnin und Mekonin vereinigen sich beim Kochen in methylalkoholischer Lösung zum [d+l]-Narcotin oder Gnoscopin, dessen Spaltung in d- und l-Narcotin bereits erwähnt wurde (C. 1911 I, 1861).

Narceïn (2) $C_{23}H_{27}NO_8 + 3H_2O$, F. 170° (wasserfrei), findet sich neben dem Narcotin im Opium und entsteht aus Narcotinjodmethylat (1) durch Behandlung mit Kalilauge (A. **286**, 248: C. 1899 II, 390).

(1) CH_3O CH— —CH— ; $CH_2\langle O \rangle$, $N(CH_3)_2J$, CH_2, H, CH_2; OCO, H, CH_3O, H, CH_3O → (2) CH_3O CH_2—CO— ; $CH_2\langle O \rangle$, $N(CH_3)_2$, CH_2, H, CH_2; CO_2H, H, CO_2H, H, CH_3O

vgl. die analoge Umwandlung von Cinchoninjodmethylat in Methylcinchotoxin S. 919.

Hydrastin (1) $C_{21}H_{21}NO_6$ (s. Schema S. 931), F. 132°, $[\alpha]_D = -67°$ in Chloroform (1851 Durand), findet sich neben Berberin (S. 931) im Sauerdorn, *Berberis vulgaris*, und in der Wurzel von *Hydrastis canadensis*, einer nordamerikanischen zu den Ranunculaceen gehörigen Pflanze (C. 1899 II, 122). Das Hydrastin ist ähnlich gebaut wie das Narcotin, von dem es sich nur durch den Mindergehalt einer Methoxylgruppe unterscheidet. Es zerfällt bei der Behandlung mit oxydirenden Mitteln in Opiansäure (3) (S. 341) und **Hydrastinin** (2), F. 116°, den Träger der Wirkung des ähnlich wie das *Mutterkorn* wirkenden Hydrastins. Das Hydrastinin verhält sich in seinen Umwandlungsreactionen wie das Cotarnin (S. 929) teils als cyclisches Alkamin, teils als Aminoaldehyd. Bei der Salzbildung, die unter Wasserabspaltung erfolgt, entstehen echte Dihydroisochinoliniumsalze.

Durch Reduction geht Hydrastinin in Hydrohydrastinin (4): n-Methyl-Bz-2,3-Methylendioxytetrahydroisochinolin über. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat giebt das Hydrastinin zunächst Oxyhydrastinin (5) und weiterhin Hydrastininsäure, die sich mit Salpetersäure in das Methylimid der Hydrastsäure (6) oder Normetahemipinmethylenaethersäure verwandelt; Synthese der Hydrastsäure s. C. 1907 II, 602; B. **43**, 1336. Hydrastinin selbst wird durch Salpetersäure, wie Cotarnin, zu Apophyllensäure (7) oxydirt (W. Roser, A. **249**, 172; Freund, A. **271**, 311):

(1) H CH CH; O; CH_2; O; NCH_3; CH_2; H CH_2; O.CO; H; CH_3O; H; CH_3O (2) H CHO; O; CH_2; O; $NHCH_3$; CH_2; H CH_2 (3) CHO; CO_2H; H; CH_3O; H; CH_3O

(4) H CH_2; O; CH_2; O; NCH_3; CH_2; H CH_2 (5) H CO; O; CH_2; O; NCH_3; CH_2; H CH_2 → (6) H; CH_2; O; O; CO_2H; CO_2H; H (7) CH; CO_2HC; N; CH_3; O; COC; CH; CH

Synthese des Hydrastinins: Piperonalacetalamin (1) condensirt sich mit conc. Schwefelsäure zu Bz-2,3-Methylendioxyisochinolin (2), das durch Reduction seines Jodmethylats (3) mit Zinn und Salzsäure in Hydrohydrastinin (s. o. 4), F. 60—61°, übergeht. Letzteres wandelt sich mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure in Hydrastinin um (Fritsch, A. **286**, 18):

(1) H CH; O; CH_2; O; N; CH_2; H $CH(OC_2H_5)_2$ → (2) H CH; O; CH_2; O; N; CH; H CH → (3) H CH; O; CH_2; O; N; CH_3; J; CH; H CH

Neuere Synthesen des Hydrastinins s. C. 1911 II, 171, 1816.

Berberin (1) $C_{20}H_{19}NO_5 + 5H_2O$, F. 145° u. Zers., findet sich in den Wurzeln der Berberitze (*Berberis vulgaris*) und ist ein auch sonst im Pflanzenreich weit verbreitetes Alkaloïd. Das Berberin ist optisch inactiv. Von den zahlreichen bei der Oxydation mit MnO_4K isolirten Abbauproducten seien hier als für die Erkenntnis der Constitution besonders wichtig das Oxyberberin (2) und Berberal (3) hervorgehoben. Letzteres zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in die mit der Opiansäure isomere Pseudoopiansäure (4) (S. 342) und das Lactam der ω-Amidoaethylpiperonylcarbonsäure (5), dessen Constitution durch Ueberführung in das Oxyhydrastinin (s. o. 5) festgestellt wurde (W. H. Perkin jun. J. Ch.S. **55**, 63; **57**, 991):

(1) O—CH_2; H; O; H CH; H; H; C; CH_3O; HON; CH_2; CH_3O CH CH_2 → (2) O—CH_2; H; O; H CH; H; H; C; CH_3O; N; CH_2; CH_3O CO CH_2

(3) O—CH_2; H; O; H CHO; H; H; CO; CH_3O; N; CH_2; CH_3O CO CH_2 → (4) H CHO; H; CH_3O; CH_3O CO_2H + (5) O—CH_2; H; O; H; CO; NH CH_2; CH_2

Die Stellung der beiden Methoxylgruppen folgt aus der Bildung von 2-Benzoyl-3,4-dimethoxybenzoesäure $\begin{matrix} CH_3O[4] \\ CH_3O[3] \end{matrix}\Big\} C_6H_2 \Big\{ \begin{matrix} [1]CO_2H \\ [2]COC_6H_5 \end{matrix}$ bei der Oxydation des aus Berberin mit C_6H_5MgBr entstehenden Phenyldihydroberberins mit MnO_4K (C. 1910 II, 888).

Die aus den Berberiniumsalzen abgeschiedene freie Berberiniumbase (s. o. 1) scheint nur in Lösung beständig zu sein und geht beim Eindunsten der Lösungen in eine »Pseudoammoniumbase« über, die wie das Cotarnin und Hydrastinin entweder als cyclisches Alkamin oder als Aminoaldehyd — auch als Berberinal bezeichnet — zu betrachten ist (C. 1911 II, 879):

$$-CH{=}\overset{|}{N}(OH){-}CH_2- \rightarrow -CH(OH){-}\overset{|}{N}{-}CH_2- \quad \text{oder} \quad -CHO\ H\overset{|}{N}{-}CH_2-$$

Als Aminoaldehyd bildet das Berberin mit Hydroxylamin und p-Amidodimethylanilin ein Oxim und Dimethylamidoanil (C. 1905 I, 939) und condensirt sich mit Ketonen unter Wasserabspaltung; vgl. Acetonberberin C. 1911 II, 1865. Beim Erwärmen mit Alkali liefert das Berberin Dihydroberberin und Oxyberberin (s. o. 2). Das Berberin hat Farbstoffeigenschaften, es bildet gelbbraune Nadeln, durch Reduction liefert es das farblose Tetrahydroberberin $C_{20}H_{21}NO_4$, die Racemform des neben dem Hydrastin in der Wurzel von *Hydrastis canadensis* enthaltenen **Canadins.** Mit Hilfe des bromcamphersulfosauren Salzes ist Tetrahydroberberin in d- und l-Canadin gespalten worden (C. 1910 I, 1261). Beim Erhitzen von Berberinchlorhydrat auf 200° im CO_2-Strom entsteht unter Abspaltung von Chlormethyl ein dunkelrot gefärbtes Phenolbetaïn, das sog. Berberubin $C_{19}H_{15}NO_4$, aus dem mit Jodmethyl das Berberinhydrojodid zurückgebildet wird (C. 1910 II, 166). Ueber die Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf Berberin s. B. **38**, 2652; **40**, 2604).

Synthese des Berberins (A. Pictet, B. **44**, 2480): Homopiperonylamin $(CH_2O_2){:}C_6H_3.CH_2.CH_2NH_2$ condensirt sich mit Homoveratrumsäurechlorid $(CH_3O)_2C_6H_3CH_2.CH_2COCl$ bei Gegenwart von Alkali zum Homoveratroylhomopiperonylamin (1), das durch Kochen mit P_2O_5 in Xylol in die Dihydroisochinolinbase (2) übergeht. Die aus letzterer durch Reduction mit Zinn und Salzsäure entstehende Tetrahydroisochinolinbase (Veratrylnorhydrastinin) (3) condensirt sich mit Methylal und Salzsäure zum Tetrahydroberberin (4), das durch gelinde Oxydationsmittel Berberin liefert:

```
                    O—CH2                                     O—CH2
(1)                H   O                 (2)                 H   O
       H   CH2  H        H                       H   CH2           H
     H       CO                                H        C
   CH3O     H   NH   CH2        ——→          CH3O     H  N   CH2
     CH3O          CH2                          CH3O        CH2

                    O—CH2                                     O—CH2
(3)                H   O                 (4)                 H   O
       H   CH2           H                       H   CH2           H
     H          CH                             H          CH
   CH3O     H   NH   CH2         →           CH3O         N    CH2
     CH3O          CH2                          CH3O   CH2  CH2
```

Synthese des Oxyberberins s. B. **44**, 2036.

Aus den Wurzeln von *Corydalis cava* sind eine grosse Anzahl von Alkaloïden isolirt worden, die teils zum Berberin, teils zum Apomorphin (S. 923) in sehr naher Beziehung stehen. Es seien hier nur die wichtigsten hervorgehoben, deren Constitution hauptsächlich durch die Arbeiten von J. Gadamer als sicher gestellt gelten kann.

OCH_3
H OCH_3
H CH_2 H
H CH
CH_3O N CH_2
CH_3O CH CH_2
CH_3
Corydalin.

Corydalin $C_{18}H_{15}N(OCH_3)_4$, F. 134°, $[\alpha]_D + 300°$, farblose Prismen. Durch gelinde Oxydation geht es in das dem Berberin entsprechende, gelbgefärbte **Dehydrocorydalin** $C_{22}H_{25}O_5N$, über. Durch stärkere Oxydation mit MnO_4K entsteht das Corydaldin, ω-*Amidoaethylveratrumsäurelactam* $\left.\begin{matrix}CH_3O[3]\\CH_3O[4]\end{matrix}\right\}C_6H_2\left\{\begin{matrix}[1]CO.NH\\ [6]CH_2.CH_2\end{matrix}\right.$ (C. 1905 II, 54).

Corybulbin $C_{18}H_{15}N(OH)(OCH_3)_3$, F. 237°, enthält ein freies Phenolhydroxyl und geht durch Methylirung in Corydalin über (C. 1901 I, 185).

Die folgenden Corydalisalkaloïde sind nahe Verwandte des Apomorphins:

Corytuberin $C_{17}H_{13}N(OH)_2(OCH_3)_2$, **Glaucin** $C_{17}H_{13}N(OCH_3)_4$,
Corydin $C_{17}H_{13}N(OH)(OCH_3)_3$, **Bulbocapnin** $C_{17}H_{13}N(OH)(OCH_3)(O_2CH_2)$.

Durch erschöpfende Methylirung und darauffolgende Oxydation werden diese Alkaloïde gleich dem Apomorphin zu Phenanthrencarbonsäuren abgebaut (C. 1912 I, 35, 147, 149).

Besondere Beachtung im Hinblick auf die Bildungsmöglichkeit des Phenanthrenringes in den Pflanzen verdient die Umwandlung von Laudanosin in Glaucin. Das durch Nitriren von Laudanosin gewonnene Nitrolaudanosin liefert durch Reduction, Diazotiren und Verkochen mit Kupferpulver (vgl. Phenanthrensynthesen S. 657) rac. Glaucin, das mittelst Weinsäure in d- und l-Glaucin gespalten wird, von denen die rechtsdrehende Modification mit dem natürlich vorkommenden Glaucin identisch ist (C. 1912 I, 150):

H CH_2 NCH_3 — H CH_2 NCH_3 — H CH_2 NCH_3
CH_3O CH CH_2 → CH_3O CH CH_2 → CH_3O CH CH_2
CH_3O H CH_2 — CH_3O NO_2 CH_2 — CH_3O CH_2
H H — H H — H
CH_3O H — CH_3O H — CH_3O H
CH_3O — CH_3O — CH_3O
Laudanosin — Glaucin.

B. Polyheteroatomige sechsgliedrige Ringe.

Polyheteroatomige sechsgliedrige Ringe mit Sauerstoff und Schwefel als Ringgliedern enthalten eine Reihe von Substanzen, die im Anschluss an verwandte Verbindungen schon besprochen wurden: Ringe, die aus 4 C- und 2 O-Atomen gebildet werden, liegen in den Dialkylenaethern vor, wie *Diaethylenoxyd*, ferner in den Anhydriden von α-Oxysäuren, wie *Glycolid*, *Diglycolsäureanhydrid*; 2 S-Atome enthält der sechsgliedrige Ring des *Diaethylendisulfids* und des sog. *Thianthrens* oder Diphenylendisulfids (S. 211), ein

O- und ein S-Atom enthalten die sog. *Phenoxthine* $C_6H_4\langle{}^{S}_{O}\rangle C_6H_4$ (C. 1911 I, 1593, 1768), 3 O-Atome oder 3 S-Atome die polymeren Aldehyde und die Thioaldehyde, wie *Trioxymethylen, Trithiomethylen, Paraldehyd, Trithioaldehyd* (vgl. S. 702 u. f.) u. a. m.

Azine.

Eingehendere Besprechung erfordern wie bei den fünfgliedrigen, so auch bei den sechsgliedrigen polyheteroatomigen Ringsubstanzen diejenigen, welche N-Atome als Ringglieder enthalten. Man kann sie durch Ersatz von Methingruppen monoheteroatomiger Ringe in ähnlicher Weise abgeleitet denken, wie die Azole (S. 765) vom Furfuran, Thiophen und Pyrrol, und sie dementsprechend unter dem gemeinsamen Namen Azine zusammenfassen.

Als Oxazine, Oxdiazine (Azoxazine), Dioxdiazine sind demnach die Ringe mit den Heteroatomen: N und O, 2N und O, 2N und 2O, als Thiazine, Thiodiazine (Diazthine) Ringe mit den Heteroatomen S und N, S und 2N, als Diazine, Triazine, Tetrazine, sechsgliedrige Ringe mit 2, 3 und 4 N-Atomen zu bezeichnen. Stellungsisomere diheteroatomige Azine unterscheidet man je nach der Stellung der Heteroatome zu einander durch die Vorsilben: Ortho-, Meta-, Para-, z. B. die drei möglichen Diazine als Orthodiazin $\begin{matrix}\ddot{C}-\ddot{C}-N.\\ \dot{C}-C-\dot{N}.\end{matrix}$, Metadiazin $\begin{matrix}:C-\ddot{N}-C:\\ :\dot{C}-C-\dot{N}.\end{matrix}$, Paradiazin $\begin{matrix}:C-\ddot{N}-C:\\ :\dot{C}-N-\dot{C}:\end{matrix}$ (B. **22**, 2083; A. **249**, 1; J. pr. Ch. [2] **38**, 185); die Oxazine als Orthoxazin, Metoxazin, Paroxazin, die Thiazine als Orthothiazine, Metathiazine, Parathiazine. Die Dibenzoderivate der Paroxazine, Parathiazine und Paradiazine bilden die Muttersubstanzen wichtiger Farbstoffklassen: vgl. *Resorufin, Methylenblau, Toluylenrot, Safranine, Induline*[1]).

1. Oxazine.

A. Der Ring des **Orthoxazins** $\begin{matrix}\ddot{C}-\ddot{C}-\dot{N}\\ \dot{C}-C-\dot{O}\end{matrix}$ ist in den Oximanhydriden der γ-Aldehydo- und γ-Ketonsäuren z. B. *Mucobromoximsäureanhydrid* $\begin{matrix}BrC.CH:N\\ Br\ddot{C}.CO.\dot{O}\end{matrix}$ (B. **32**, 536), *Benzallävoxim* (S. 420) u. a. m. enthalten, die sich zu den Oximanhydriden der β-Ketonsäuren, den Isoxazolonen (S. 791) verhalten wie δ-Lactone zu γ-Lactonen (B. **25**, 1930). Sehr glatt vollzieht sich die Ringschliessung der Oxime von o-Benzaldehyd- und o-Benzoketoncarbonsäuren, es entstehen Derivate des Benzorthoxazins: **Benzorthoxazinon,** o-*Benzaldoximcarbonsäureanhydrid* $C_6H_4\langle\begin{matrix}CH=N\\ CO-\dot{O}\end{matrix}$, aus Phtalaldehydsäure (S. 340), lagert sich leicht in das isomere Phtalimid um (B. **24**, 2347) unter Zwischenbildung von o-Cyanbenzoësäure (vgl. Indoxazene S. 792). **Benzomethylorthoxazinon,** o-*Acetophenonoximcarbonsäureanhydrid* $C_6H_4\langle\begin{matrix}C(CH_3)=N\\ CO-\dot{O}\end{matrix}$, F. 179° (B. **16**, 1995 und S. 342).

[1]) Farbstofftabellen von Gustav Schulz, 5. Aufl. 1912.

B. Den **Metoxazinring** $\begin{matrix} \alpha\ddot{C}-\dot{N}-\ddot{C}(\mu) \\ |\quad \gamma \quad | \\ \beta\dot{C}-\ddot{C}-\dot{O} \end{matrix}$ enthalten:

I. die sog. Pentoxazoline, die aus γ-Bromalkylamiden durch HBr-Abspaltung, ähnlich wie die fünfgliedrigen Oxazoline (S. 804) aus den β-Bromalkylamiden, entstehen (B. **24**, 3213):

γ-Brompropyl-benzamid $\begin{matrix} CH_2-CH_2-NH \\ \dot{C}H_2Br \quad O\dot{C}C_6H_5 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_2-CH_2-N \\ \dot{C}H_2-O-\ddot{C}C_6H_5 \end{matrix}$ μ-Phenyl-pentoxazolin.

μ-Phenyl-α-methylpentoxazolin $C_4H_5NO(CH_3)(C_6H_5)$ und **μ-Phenyl-α-dimethyl-γ-methylpentoxazolin** $C_4H_3NO(CH_3)_3(C_6H_5)$, F. 32°, werden aus γ-Chlorbutyl- und γ-Bromisohexylbenzamid gewonnen (vgl. S. 939).

μ-Allylamido- und **μ-Phenylamido-γ-methylpentoxazolin** oder n-*Allyl-* und n-*Phenylbutylen-ψ-harnstoff* $\begin{matrix} CH_2 - CH_2-N \\ \dot{C}H(CH_3)-O-\ddot{C}(NHR) \end{matrix}$ aus γ-Chlorbutylamin mit Allyl- und Phenylsenföl (B. **29**, 1428; **30**, 1319).

II. Derivate des α,β-Benzometoxazins oder Phenpentoxazolins bilden sich aus o-Amidobenzylhalogeniden (S. 245) mit Säureanhydriden (B. **27**, 3515; **37**, 2249):

o-Amidobenzylbromid $C_6H_4\begin{matrix} \diagup CH_2Br \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} + HOOC.CH_3 \rightarrow C_6H_4\begin{matrix} \diagup CH_2-O \\ \diagdown N=\dot{C}.CH_3 \end{matrix}$ μ-Methylphenpentoxazolin.

Hierher gehören auch die sog. Cumazonsäuren (S. 340 u. B. **16**, 2585) wie **μ-Methylcumazonsäure**, *Benzotrimethylmetoxazin* $C_6H_4\begin{matrix} \diagup C(CH_3)_2-O \\ \diagdown N=\dot{C}.CH_3 \end{matrix}$, F. 218°, **μ-Phenylcumazonsäure**, *Benzodimethyl-μ-phenylmetoxazin* $C_6H_4\begin{matrix} \diagup C(CH_3)_2-O \\ \diagdown N=\dot{C}.C_6H_5 \end{matrix}$, F. 220°, welche aus 3-Amido-4-oxypropylbenzoësäure mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid unter CO_2-Abspaltung gewonnen werden.

Als α,β-Benzmetoxazone sind die *Acylanthranile* (S. 296) aufzufassen.

μ-Phenyl-β,γ-benzmetoxazon $C_6H_4\begin{matrix} \diagup CO.N \\ \diagdown O-\ddot{C}.C_6H_5 \end{matrix}$, F. 106°, entsteht durch Einwirkung gasförmiger HCl auf O- und N-Benzoylsalicylsäureamid (C. 1910 I, 1263).

Abkömmlinge des α,β-Benzdihydrometoxazins sind die Imido- und Thiocumazone; die ersteren werden aus den Harnstoffderivaten des o-Amidobenzylalkohols (S. 244) durch H_2O-Abspaltung, die letzteren durch Einwirkung von CS_2 auf die alkoholische Lösung von o-Amidobenzylalkohol und ähnlichen Substanzen gewonnen:

$$C_6H_4\begin{matrix} \diagup CH_2OH \\ \diagdown NH.CO.NHC_6H_5 \end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} C_6H_4\begin{matrix} \diagup CH_2.O \\ \diagdown NH.\dot{C}:NC_6H_5 \end{matrix} \qquad C_6H_4\begin{matrix} \diagup CH_2OH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} \xrightarrow{CS_2} C_6H_4\begin{matrix} \diagup CH_2.O \\ \diagdown NH.\dot{C}S \end{matrix}$$

Phenylimidocumazon — Thiocumazon.

Imidocumazone sind isomer mit den Ketotetrahydrochinazolinen und gehen beim Erwärmen mit aromatischen Aminen in Chinazolinderivate (S. 950) über, indem das Ringsauerstoffatom durch die Gruppe NR ersetzt wird; ebenso verhalten sich die Thiocumazone (B. **27**, 2424):

Phenylimidocumazon, *Benzdihydrometoxazinanil* $C_8H_7ON:(NC_6H_5)$, F. 146° (B. **22**, 2938), giebt mit Säuren beständige Salze, mit Carbonsäureanhydriden und -chloriden liefert es Additionsproducte. **Thiocumazon**, *Benzdihydrothiometoxazin* $C_8H_7ON:S$, F. 142°, ist eine Säure und bildet ein schwer lösliches Kaliumsalz (B. **25**, 2979; **27**, 1866).

μ-Methyl- und **μ-Phenyl-β,γ-benzdihydrometoxazon** $C_6H_4<\begin{matrix}O—CH.R\\CO—NH\end{matrix}$ F. 146° und 169°, bilden sich durch Condensation von Acetaldehyd und Benzaldehyd mit Salicylsäureamid (C. 1907 II, 1341).

Naphto-β,γ-dihydrometoxazine entstehen durch Condensation von β-Naphtolen mit Aldehyden, NH_3 oder Aminen (C. 1901 II, 1009):

$$C_{10}H_6\begin{cases}O——CHC_6H_5\\CH(C_6H_5).NH\end{cases}\qquad C_{10}H_6\begin{cases}O\quad CHC_6H_5\\CH(C_6H_5).NC_6H_5\end{cases}.$$

C. Paroxazine $\begin{matrix}N—C—C\\C—C—O\end{matrix}$: **I.** Von dem einfachen Kern sind nur gesättigte Abkömmlinge bekannt. Das Tetrahydroparoxazin oder **Morpholin** $NH<\begin{matrix}CH_2—CH_2\\CH_2—CH_2\end{matrix}>O$, Kp. 129°, hat diesen Namen erhalten, weil man eine Zeit lang einen ähnlichen Ring im Morphin (S. 923) annahm. Es entsteht aus Diaethanolamin $NH(CH_2CH_2OH)_2$ (s. Bd. I) durch Erhitzen mit 70 pct. Schwefelsäure auf 160—170°; besser geht man von dem Toluolsulfodinaphtoxaethylamid $(C_{10}H_7OCH_2CH_2)_2NSO_2C_7H_7$ aus, das aus Bromaethyl-β-naphtolaether $C_{10}H_7OCH_2CH_2Br$ mit Toluolsulfamid entsteht und beim Erhitzen mit Mineralsäuren Morpholin giebt (B. **34**, 1157). Das Morpholin ist dem Piperidin (S. 864) sehr ähnlich; durch *Jodmethylatspaltung* wird es in Trimethylamin, Acetylen und Wasser zerlegt (A. **301**, 1; B. **32**, 736).

Ketoderivate des Morpholins sind das n-**Methylmorpholon**, Kp. 233°, aus Oxaethylmethylamidoessigsäure gewonnen (A. **307**, 199), das **Diglycolsäureimid** und das isomere **Diglycolamidsäureanhydrid** (s. Bd. I):

$CH_2—O—CH_2$	$CO——O——CH_2$	$CO—O—CO$	$CH_2—O—CH_2$
$CH_2.NH.CH_2$	$CH_2.N(CH_3).CH_2$	$CH_2.NH.CH_2$	$CO—NH—CO$
Morpholin	Methylmorpholon	Diglycolamidsäure-anhydrid	Diglycolsäure-imid.

II. Vom Benzoparoxazin leiten sich ab: **β-Phenylbenzoparoxazin** $C_6H_4<\begin{matrix}O—CH_2\\N=CC_6H_5\end{matrix}$, F. 103°, das durch Reduction von o-Nitrophenylphenacylaether $(NO_2)C_6H_4OCH_2COC_6H_5$ entsteht, und das ähnlich aus o-Nitrophenoxyaceton gewonnene **β-Methylbenzoparoxazin** C_9H_9NO. Bei stärkerer Reductionswirkung erhält man dagegen aus dem o-Nitrophenoxyaceton das **β-Methylbenzomorpholin** $C_9H_{11}NO$, Kp. 255° (B. **31**, 752).

Benzomorpholin $C_6H_4<\begin{matrix}O—CH_2\\NH—CH_2\end{matrix}$, Kp. 268°, aus o-Oxaethylamidophenol gewonnen, giebt durch Jodmethylatspaltung o-*Dimethylamidophenylvinylaether* $(CH_3)_2NC_6H_4O.CH:CH_2$; Benzomorpholin ist dem Tetrahydrochinolin (S. 884) ähnlich (B. **32**, 732).

Durch Vereinigung von Tetrahydronaphtylenoxyd (S. 656) mit Amidoaethylalkohol entsteht das sog. **Naphtalanmorpholin** $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.CH—O—CH_2\\CH_2.CH.NH.CH_2\end{matrix}$, F. 63°, Kp. 312°, das wie Morphin schlafbringend wirkt; durch Jodmethylatspaltung geht es in Dihydronaphtoldimethylamidoaethylaether $C_{10}H_9O.CH_2CH_2{\cdot}N(CH_3)_2$ über, der ähnlich aber weit leichter wie das Methylmorphimethin (S. 924) Spaltung erleidet in Naphtalin und Dimethylamidoaethylalkohol (B. **32**, 742; A. **307**, 171). Aus Amidocampher (S. 513) und Aethylenoxyd erhält man **Camphenmorpholin** $C_8H_{14}<\begin{matrix}C—O—CH_2\\C.NH.CH_2\end{matrix}$, Kp. 242° (A. **307**, 187).

Benzo-β-morpholon $C_6H_4\langle{}^{O-CH_2}_{NH-CO}$, aus o-Nitrophenoxyessigsäure s. C. 1898 II, 540. Die beiden Isomeren: **Benzo-α-methyl-β-morpholon** und **-β-methyl-α-morpholon**, F. 145° und 110°, erhält man aus o-Nitrophenoxypropionsäure und aus o-Amidophenol mit Brompropionsäureester (B. **30**, 2927; **33**, 1598). **Naphto-β-morpholon** $C_{10}H_6\{{}^{[\beta]O-CH_2}_{[\alpha]NH.CO}$, F. 216°. Durch electrolytische Reduction liefern die Morpholone z. T. Morpholine, z. T. wird der Heteroring gespalten (C. 1903 II, 447).

III. Zu der Gruppe des Dibenzoparoxazins oder Phenoxazins, des Benzonaphto- und Dinaphtoparoxazins gehören eine Reihe wichtiger Farbstoffe.

Phenoxazin (Formel: O, 1–8, NH), F. 148°, entsteht durch Erhitzen von o-Amidophenol mit Brenzcatechin (S. 210) (A. **322**, 9).

3-**Methylphenoxazin**, F. 124°, aus Brenzcatechin und o-Amino-m-kresol; 3,6-**Dimethylphenoxazin**, F. 205°, aus Homobrenzcatechin und o-Amino-m-kresol. 4-**Nitrophenoxazin**, F. 166°, entsteht aus o,p-Dinitro-o_1-oxydiphenylamin beim Erwärmen mit verd. Natronlauge unter Abspaltung von NO_2H (A. **366**, 80). Analog erhält man 2,4-**Dinitrophenoxazin**, aus Pikrylchlorid und o-Aminophenol.

Phenanthroxazin $(C_6H_4)_2\langle{}^{C-O-C}_{C.NH.C}\rangle(C_6H_4)_2$, aus Phenanthrenhydrochinon mit NH_3 (B. **34**, 535).

Phenoxazin und seine Homologen werden durch Brom oder Eisenchlorid zu gefärbten, orthochinoïden sog. Azoxoniumsalzen (mit vierwertigem Sauerstoff) oxydirt, die zumeist sehr unbeständig sind. Besonders wenn die para-Stellungen zum N-Atom unsubstituirt sind, werden diese p-Stellungen leicht beim Behandeln mit Aminen und Alkalien durch die Gruppen -NHR und -OH substituirt.

Es entstehen so **Farbstoffe der Paroxazinreihe**, die unter Abspaltung von 1 Mol. Säure in innere Anhydride übergehen (A. **322**, 1) z. B.:

$$C_6H_4\langle{}^{NH}_{O}\rangle C_6H_4 \rightarrow C_6H_4\langle{}^{N}_{O(Br)}\rangle C_6H_4 \rightarrow C_6H_5NH.C_6H_3\langle{}^{N}_{O(Br)}\rangle C_6H_4$$

$$C_6H_5NH.C_6H_3\langle{}^{N}_{O(Br)}\rangle C_6H_4 \rightarrow C_6H_5N.C_6H_3\langle{}^{N}_{O}\rangle C_6H_4.$$

Dieser Auffassung der Paroxazin-Farbstoffe als *Orthochinone*, die sich in gleicher Weise auf die Parathiazin- und Paradiazin-Farbstoffe (S. 940 u. 965) anwenden lässt, steht die ältere Theorie gegenüber, die diese Verbindungen als Parachinone und zwar als Abkömmlinge der Chinoanile, Indophenole und Indamine (S. 231) betrachtet, in denen die beiden aromatischen Kerne in Orthostellung zum tert. N-Atom noch durch ein O-Atom verbunden sind, z. B.:

$O{:}C_6H_4{=}N{-}C_6H_4OH$	$O{:}C_6H_3\langle{}^{N}_{O}\rangle C_6H_3OH$	$C_6H_5N{:}C_6H_3\langle{}^{N}_{O}\rangle C_6H_4$
Indophenol	Oxyphenoxazon (Resorufin)	Phenylphenoxazim.

Vielleicht sind die orthochinoïden Anhydridformen mit den Parachinoïd-Formen desmotrop; letztere sind der bequemeren Schreibweise wegen

im Folgenden beibehalten worden. Für die Salze der Phenoxazime dürfte die parachinoïde Constitution vorzuziehen sein. Je nachdem Chinonmonimin- oder Chinondiiminderivate vorliegen, unterscheidet man die Grundsubstanzen der Phenoxazinfarbstoffe als Phenoxazone oder Phenoxazime (B. **25**, 2995). Sie entstehen ausser auf dem oben angegebenen Wege:

1. aus o-Oxychinonen und o-Oxychinoniminen durch Condensation mit o-Amidophenolen; es eignen sich hauptsächlich die Oxy-p-chinone der Naphtalinreihe zu diesen Condensationen (B. **26**, 2375; **28**, 353):

$$O{:}C_{10}H_5\langle{}^{OH}_{O} + {}^{HO}_{H_2N}\rangle C_6H_4 \rightarrow O{:}C_{10}H_5\langle{}^{O}_{N}\rangle C_6H_4$$

β-Oxy-α-naphtochinon o-Amidophenol Phenonaphtoxazon.

2. Durch Condensation von Chinondichloriminen, Nitrosophenolen oder Nitrosodimethylanilin mit mehrwertigen Phenolen oder tertiären Amidophenolen entstehen Oxy- und Amidoderivate der Phenoxazone und Phenoxazime, die eigentlichen Farbstoffe:

$$O{:}C_6H_3\langle{}^{NOH}_{H} + {}^{H}_{HO}\rangle C_6H_3OH \xrightarrow{O} O{:}C_6H_3\langle{}^{N}_{O}\rangle C_6H_3OH$$

Nitrosophenol Resorcin Oxyphenoxazon.

3. Amidophenoxazime werden durch Luftoxydation von Oxy-p-phenylendiaminen in essigsaurer Lösung erhalten (B. **40**, 3397; **42**, 1275):

$$2NH_2C_6H_3\langle{}^{NH_2}_{OH} \xrightarrow{O} NH{:}C_6H_3\langle{}^{N}_{O}\rangle C_6H_3NH_2.$$

Phenoxazon $O[3]C_6H_3(NO)C_6H_4$, F. 217°, goldbraune Blättchen; Phenoxazin giebt mit $FeCl_3$ das unbeständige Phenoxazoniumchlorid (s. o.), das beim Kochen mit Wasser Phenoxazon liefert (B. **35**, 341).

Resorufin, Oxyphenoxazon $OC_6H_3(NO)C_6H_3(OH)$ bildet sich durch Einwirkung salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure auf eine aetherische Lösung von Resorcin (S. 212) (Weselsky, A. **162**, 273), ferner aus Nitrosoresorcin mit Resorcin (B. **24**, 3366). Als Zwischenproduct tritt das sog. Resazurin $O{:}C_6H_3\langle{}^{N}_{(NO)}\rangle C_6H_3(OH)$ auf. Die Lösungen des Resorufins in Alkalien sind rosenrot mit prachtvoll zinnoberroter Fluorescenz. **Orcirufin** entsteht wie Resorufin aus Orcin (S. 213).

Phenylphenoxazim $C_6H_5N[3]C_6H_3(NO)C_6H_4$, rote Blätter, F. 197°, aus Phenoxazin durch Oxydation mit $FeCl_3$ bei Gegenwart von Anilinsalz, wird durch weitere Einwirkung von Anilin in **Anilinophenylphenoxazim** $C_6H_5N[3]C_6H_3(NO)C_6H_3[6]NHC_6H_5$ übergeführt, das den Farbstoffen der **Capriblau**-Gruppe ähnlich ist, die sich ebenfalls vom 3,6-Diaminophenoxazin ableiten, z. B. $(CH_3)_2NC_6H_3(NO)C_6H_2(CH_3)N(C_2H_5)_2$, dessen Chlorzinkdoppelsalz, aus o-Diaethylamino-m-kresol und Nitrosodimethylanilin, das Capriblau G.O.N. des Handels ist (C. 1902 II, 458).

Gallocyanin, *Dimethylamidooxyphenoxazoncarbonsäure* $(CH_3)_2NC_6H_3(NO)C_6H(OH)(CO_2H)O$ entsteht aus Gallussäure (S. 331) mit Nitrosodimethylanilin und bildet mit Beizen, namentlich Chromoxyd, violette, beständige *Lacke* (Kattundruckerei). Beim Erhitzen mit wässerigem Natriumacetat, Soda etc. geht das Gallocyanin unter Abspaltung von CO_2 in das Dimethylamidooxyphenoxazon über (C. 1908 I, 573). Ueber die Einwirkungsproducte primärer aromatischer Amine auf die Gallocyaninfarbstoffe s. J. pr. Ch. [2] **77**, 498.

Chloroxyphenoxazon $C_6H_4(NO)C_6HCl(OH){:}O$, F. 235° u. Zers. aus p-Dioxychlorchinon mit Amidophenol (B. **26**, 2375).

Phenonaphtoxazon $O:C_{10}H_5(NO)C_6H_4$, F. 192° (Bildungsw. s. S. 938). **Naphtophenoxazon** $O:C_6H_3(NO)C_{10}H_6$, braune Nadeln, F. 211°, aus Nitrosophenol und β-Naphtol (B. **36**, 1807). **Phenonaphtoxazim**, $NHC_{10}H_5(NO)C_6H_4$, F. 243°, aus Oxynaphtochinonimin (S. 647) mit o-Amidophenol.

Dimethylnaphtophenoxazimchlorid $C_{10}H_6(NO)C_6H_3N(CH_3)_2Cl$, aus β-Naphtol mit Nitrosodimethylanilin, ist das sog. Naphtolblau, das mit Tannin gebeizte Baumwolle violettblau färbt (B. **23**, 2247). Ein Amidoderivat des Naphtolblau ist das Nilblau, ein Anilidoderivat: das Cyanamin. Weitere Abkömmlinge vgl. A. **289**, 90; B. **29**, R. 1000.

Durch Oxydation von o-Amidophenol entsteht **Oxyphenoxazim** $C_6H_4\langle{}^{N}_{O}\rangle C_6H_2\langle{}^{OH}_{NH}$, das sich mit einem weiteren Mol. Amidophenol zu **Triphendioxazin** $C_6H_4\langle{}^{N}_{O}\rangle C_6H_2\langle{}^{O}_{N}\rangle C_6H_4$, dunkelviolette sublimirende Nadeln, condensirt; letzters erhält man auch aus o-Amidophenol direct durch Luftoxydation (B. **23**, 182; **27**, 2784; B. **32**, 126). **Methyltriphendioxazin** s. B. **29**, 2076.

2. Thiazine.

A. Orthothiazine: $\begin{matrix}C-C-N\\ \dot{C}-C-\dot{S}\end{matrix}$ sind bisher nicht bekannt geworden.

B. Metathiazin $\begin{matrix}(\alpha)C-N-C(\mu)\\ \dot{C}-C-\dot{S}\\ (\beta)\ (\gamma)\end{matrix}$: Von diesem Ringe leiten sich

I. die den Pentoxazolinen (S. 935) entsprechenden Penthiazoline ab, die aus γ-Halogenalkylthiobenzamiden gewonnen werden.

μ-Phenylpenthiazolin $\begin{matrix}CH_2-CH_2-N\\ \dot{C}H_2-S-\!-\ddot{C}C_6H_5\end{matrix}$, F. 45°, entsteht aus Thiobenzamid mit Trimethylenchlorobromid (B. **26**, 1077). **μ-Phenyl-α-dimethyl-γ-methylpenthiazolin** $C_4H_3NS(CH_3)_3(C_6H_5)$, F. 34°, aus γ-Bromisohexylthiobenzamid. **μ-Mercapto-γ-methylpenthiazolin** und **μ-Mercapto-γ-methyl-α-dimethylpenthiazolin**, F. 131° und 180°, werden aus γ-Chlorbutylamin und γ-Bromisohexylamin mit Schwefelkohlenstoff erhalten (B. **29**, 1429; **30**, 1321; vgl. auch B. **29**, R. 648, 684).

Diketopenthiazolidin, Sinapanpropionsäure $\begin{matrix}CH_2-CO-NH\\ \dot{C}H_2-S-\!-\dot{C}O\end{matrix}$, F. 159°, wird aus Xanthogenamid mit β-Jodpropionsäure gewonnen (B. **24**, 3848).

II. Derivate des Benzometathiazins oder Phenpenthiazols entstehen aus o-Amidobenzylhalogeniden mit Carbonsäurethiamiden (vgl. S. 246 u. 282) (B. **27**, 3519):

$$C_6H_4\langle{}^{CH_2Br}_{NH_2} + NH_2CS.CH_3 \rightarrow C_6H_4\langle{}^{CH_2-S}_{N-\!-\dot{C}.CH_3}.$$

μ-Methylphenpenthiazol, F. 46°, entsteht auch aus μ-Methylphenpentoxazol mit P_2S_5, ferner aus o-Acetylamidobenzylalkohol mit P_2S_5, sowie aus o-Acetylamidobenzylsulfid mit PCl_5. Weitere Derivate vgl. B. **30**, 1143.

Es gehören ferner hierher die den Imido- und Thiocumazonen (S. 935) entsprechenden Imido- und Thiocumothiazone, die, jenen ähnlich, aus Thioharnstoffderivaten des o-Amidobenzylalkohols bez. aus Amidobenzylalkoholen mit CS_2 und alkohol. Kali gewonnen werden (S. 245): **Thiocumothiazon**, *Benzodihydrothiothiazin* $C_6H_4\langle{}^{NH\ \ CS}_{CH_2-\dot{S}}$, F. 166°, ist eine Säure; beim Kochen mit Anilin giebt es n-Phenylthiotetrahydrochinazolin unter Ersetzung des Ringschwefelatoms durch NC_6H_5 (vgl. S. 935 u. 953). **Imidocumothiazon**,

Benzylen-ψ-thioharnstoff $C_6H_4\langle{}^{NH-C:NH}_{CH_2-\dot{S}}$, F. 137⁰, aus o-Nitrobenzylrhodanid durch Reduction, sowie aus o-Amidobenzylchlorid und Thioharnstoff, giebt durch Oxydation mit Permanganat: α-Chinazolon (S. 952), beim Erwärmen mit Anilin, **Phenylimidocumothiazon**, *Benzodihydrothiazinanil*, F. 197⁰, das auch aus ω-Oxytolylphenylthioharnstoff $HOCH_2.C_6H_4NHCSNHC_6H_5$ durch Wasserabspaltung entsteht (B. **22**, 2933; **27**, 2429).

C. Parathiazin $\begin{matrix}C-N-C\\ \dot{C}-S-\dot{C}\end{matrix}$: Ein von diesem Ringe abzuleitendes Benzoderivat ist das **Ketodihydrobenzoparathiazin** $C_6H_4\langle{}^{NH-CO}_{S-\dot{C}H_2}$, F. 179⁰, das aus o-Amidothiophenol und Bromessigsäure entsteht (B. **30**, 607; 2389).

Wichtiger sind die symmetrischen Dibenzoderivate wie Dibenzo- und Dinaphtoparathiazin oder Thiodiphenylamin (S. 94) und Thiodinaphtylamin (S. 632). Das Thiodiphenylamin entspricht dem Phenoxazin oder Dibenzoparoxazin (S. 937) und ist gleich diesem die Muttersubstanz einer Reihe wichtiger Farbstoffe, zu denen das wertvolle Methylenblau gehört.

Thiodiphenylamin [Strukturformel: zwei Benzolringe, verbunden durch S und NH; Stellungen 1, 2, 3, 4 und 5, 6, 7, 8], F. 150⁰, Kp. 370⁰, wird analog dem Phenoxazin aus o-Amidothiophenol mit Brenzcatechin (S. 208) bei 220⁰ gewonnen; leichter bereitet man es durch Erhitzen von Diphenylamin mit Schwefel bei Gegenwart von $AlCl_3$ (C. 1910 II, 255), oder mit S_2Cl_2 (B. **21**, 2063). Es ist eine neutrale Substanz, deren Imidwasserstoff durch Alkyl- und Säureradicale ersetzt werden kann; Harnstoffderivate s. B. **24**, 2910. **Tetrachlorthiodiphenylamin**, F. 235⁰ (B. **29**, 1363). Wasserstoffsuperoxyd oxydirt das Thiodiphenylamin zum **Diphenylaminsulfoxyd** $C_6H_4\langle{}^{SO}_{NH}\rangle C_6H_4$, F. 250⁰, das mit kalter Salzsäure Phenazthioniumchlorid (s. u.), mit heisser Salzsäure Chlorthiodiphenylamin giebt (C. 1909 II, 1326; 1910 II, 890). Mit Salpetersäure liefert Thiodiphenylamin Nitrodiphenylaminsulfoxyd $C_6H_4\langle{}^{SO}_{NH}\rangle C_6H_3NO_2$, das zu 3-**Amidothiodiphenylamin**, und Dinitrodiphenylsulfoxyd, das zu 3,6-**Diamidothiodiphenylamin**, *Leukothionin* $NH_2.C_6H_3\langle{}^{S}_{NH}\rangle C_6H_3.NH_2$ reducirt werden kann. Letzteres entsteht auch durch Erhitzen von p_2-Diamidodiphenylamin $(NH_2C_6H_4)_2NH$ mit Schwefel. Es ist die Leukobase des einfachsten Thioninfarbstoffes, in den es durch Oxydation mit $FeCl_3$ übergeführt wird. Das Tetramethylderivat des Leukothionins ist die Leukobase des Methylenblaus (S. 941). Die therapeutisch wirksamen Acidylderivate des Leukomethylenblaus wie $N(CH_3)_2C_6H_4[N(COCH_3)S]C_6H_4N[CH_3]_2$ erhält man leicht aus dem Chlorzinkdoppelsalz des Leukomethylenblaus mit Säurechloriden (B. **33**, 1567).

2,4-**Dinitrothiodiphenylamin**, aus Pikrylchlorid und o-Aminothiophenol, giebt durch Reduction ein Isomeres des Leukothionins (A. **322**, 57; B. **44**, 3011).

Thiophenyl-α- und -β-naphtylamin $C_6H_4(SNH)C_{10}H_6$, F. 138⁰ und F. 178⁰, aus Phenyl-α- und -β-naphtylamin mit Schwefel. **Thio-α- und -β-dinaphtylamin** $S(C_{10}H_6)_2NH$, F. 177⁰ und F. 236⁰, aus Thio-α- und -β-dinaphtylamin mit Schwefel (A. **322**, 44, 51).

Durch Oxydation mit $FeCl_3$ oder Brom werden Thiodiphenylamin und seine Homologen wie Phenoxazin (S. 937) in gefärbte, orthochinoïde sog.

Azthioniumsalze (mit vierwertigem Schwefel) $N\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}\rangle SCl$, $N\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}\rangle SBr$, umgewandelt, die wie die Azoxoniumsalze durch Behandlung mit Aminen oder Wasser in para-Stellung zum N-Atom durch NHR- oder OH-Gruppen substituirt werden.

Für die Structur der entstehenden **Farbstoffe der Thiazinreihe** gelten dieselben Betrachtungen wie für die Paroxazinfarbstoffe: die Farbbasen können entweder als innere Anhydride orthochinoïder Amino- und Oxyphenazthioniumhydroxyde oder als Abkömmlinge der parachinoïden Indophenole, Indamine u. s. w. betrachtet werden (vgl. A. **322**, 34):

$$C_6H_4\langle{}^{S}_{N}\rangle C_6H_3.O \qquad C_6H_4\langle{}^{S}_{N}\rangle C_6H_3.NR$$

$$C_6H_4\langle{}^{S}_{N}\rangle C_6H_3{:}O \qquad C_6H_4\langle{}^{S}_{N}\rangle C_6H_3{:}NR$$

Phenthiazon — Phenthiazim.

Zu den Phenthiazimen gehören die sog. Lauth'schen Farbstoffe (Bernthsen, A. **230**, 73; **251**, 1). Sie entstehen durch Oxydation von Paraphenylendiaminen bei Gegenwart von H_2S; als Zwischenproducte sind dabei Indamine (S. 234) anzunehmen:

$$2\,NH_2C_6H_4NH_2 \xrightarrow{+S} NH_2.C_6H_3\langle{}^{N}_{S}\rangle C_6H_3{:}NH.$$

Ein anderes Verfahren zur Darstellung dieser Farbstoffe beruht darauf, dass Indamine mit Thioschwefelsäure Thiosulfonsäuren liefern, die beim Kochen mit verdünnten Säuren in die Leukobasen der Thiazinfarbstoffe übergehen. Man kann daher die Farbstoffe durch Oxydation eines Gemenges von 1 Mol. p-Diamin mit 1 Mol. Monamin, die das Indamin bilden, bei Gegenwart von Thiosulfat gewinnen.

Phenthiazone entstehen durch Oxydation von p-Amidophenolen bei Gegenwart von H_2S.

Phenthiazim $C_6H_4(NS)C_6H_3NH$ wird aus 3-Amidothiodiphenylamin (S. 940) durch Oxydation oder durch Entamidiren von Thionin (s. u.) erhalten, es reagirt mit Aminen schon in der Kälte unter Bildung von n-alkylirten Thioninen: $NHRC_6H_3(NS)C_6H_3NH$ (C. 1900 II, 340; B. **33**, 3291). Das Phenthiazimchlorid oder *3-Aminophenazthioniumchlorid* (s. oben) lässt sich in stark saurer Lösung diazotiren (A. **322**, 64).

Phenylphenthiazim $C_6H_4(NS)C_6H_3(NC_6H_5)$, dunkelrote Blätter, F. 150°, aus Thiodiphenylamin durch Oxydation mit $FeCl_3$ bei Gegenwart von Anilinsalz; sein Chlorid, *3-Anilinophenazthioniumchlorid* giebt durch weitere Einwirkung von Anilin 3,6-Dianilinophenazthioniumchlorid oder Diphenylthioninchlorid (A. **322**, 39).

6-**Aminophenthiazim, Thionin,** *Lauth'sches Violett* $NH_2.C_6H_3(NS)C_6H_3NH$ wird aus p-Phenylendiamin (s. o.), ferner aus seiner Leukobase, dem Diamidothiodiphenylamin (S. 940) durch Oxydation gewonnen. Isomer mit dem Thionin ist das 4-**Aminophenthiazim** $C_6H_4(NS)C_6H_2(NH_2)NH$, das aus 2,4-Diaminothiodiphenylamin (S. 940) durch Oxydation entsteht (A. **322**, 57).

Methylenblau, Tetramethyldiamidophenazthioniumchlorid $(CH_3)_2N.C_6H_3(NS)C_6H_3N(CH_3)_2Cl$ (Caro 1877) wird durch Oxydation von 2 Mol. Dimethyl-p-phenylendiamin in H_2S-haltiger Lösung oder von 1 Mol. Dimethyl-p-phenylendiamin mit 1 Mol. Dimethylanilin und Thiosulfat dargestellt; es färbt Seide oder mit Tannin gebeizte Baumwolle schön lichtecht blau.

Phenthiazon $C_6H_4(SN)C_6H_3O$ entsteht aus Oxythiodiphenylamin durch Oxydation und aus Phenthiazim durch Kochen mit Sodalösung. **Pheno-α-naphtazthion** $C_6H_4(NS)C_{10}H_5O$, F. 176°, aus Phenonaphtazthioniumsulfat beim Stehenlassen in wässriger Lösung. **Dinaphtazthion** $C_{10}H_6(NS)C_{10}H_5O$, F. 245°, aus Phenyldinaphthiazim durch Einwirkung verdünnter Mineralsäuren (A. **322**, 52).

Oxyphenthiazon, Thionol $HO.C_6H_3(NS)C_6H_3O$, aus Thionin beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien, sowie aus Hydrochinon, p-Amidophenol und Schwefel und darauffolgende Oxydation. Aus Hydrochinon, p-Phenylendiamin und Schwefel erhält man ebenso: **Thionolin** $NH_2C_6H_3(NS)C_6H_3{:}O$ (C. 1899 II, 548).

Zu der Klasse der Parathiazine gehören wahrscheinlich die blauen und schwarzen substantiven Baumwollfarbstoffe, die hauptsächlich durch Verschmelzen von p-Amido- und p-Nitrophenolen, Nitro- und Nitrooxy-diphenylaminen und Indophenolen mit Schwefel und Schwefelalkalien bei Temperaturen zwischen 140 und 200° entstehen, und die als **Schwefelfarbstoffe**[1]) bezeichnet werden. Sie stellen hochmoleculare, amorphe, in Säuren und Alkalien unlösliche Farbstoffe dar. Durch Behandlung mit Schwefelnatrium gehen sie jedoch schon in der Kälte in Lösung und werden aus diesen Lösungen durch Einblasen von Luft unverändert wieder abgeschieden, ein Verhalten, das die Färbung mit Schwefelfarbstoffen nach Art der Küpenfärbung (S. 679) ermöglicht. Die erzielten stumpfen Färbungen sind durch grosse Licht- und Waschechtheit ausgezeichnet, die durch Nachbehandeln mit Metallsalzen (Chrom, Kupfer) noch erhöht werden kann. Die Constitution der Schwefelfarbstoffe ist noch nicht mit Sicherheit erkannt. Man betrachtet sie zur Zeit als Di- resp. Polysulfidderivate von Thiazinen, die bei der Behandlung mit Natriumsulfid in alkalilösliche, leicht oxydable Mercaptothiazine übergehen. Die Zugehörigkeit der Schwefelfarbstoffe zur Thiazingruppe konnte bei einem ihrer Vertreter, dem Immedialreinblau (s. u.), durch Ueberführung in Tetrabromdimethylamidophenthiazon direct nachgewiesen werden (B. **37**, 2617, 3032; vgl. auch B. **39**, 1016; D. R.-P. 140964, 178940).

Der erste technisch wichtige, zur Zeit kaum mehr verwandte Repräsentant der Schwefelfarbstoffe ist das Vidalschwarz, aus p-Amidophenol resp. p-Amido-o-kresol (C. 1897 II, 747; 1898 II, 1151). Von der ausserordentlich grossen Zahl der dargestellten Schwefelfarbstoffe seien folgende hervorgehoben: Schwefelschwarz (aus 2,4-Dinitrophenol), Immedialschwarz (aus o,p-Dinitro-p_1-oxydiphenylamin), Immedialreinblau (aus p-Oxy-p_1-dimethylamidodiphenylamin).

Eine weitere Gruppe von gelben und braunen Schwefelfarbstoffen, die hauptsächlich durch Verschmelzen von m-Toluylendiamin und verwandten Substanzen mit Schwefel und Schwefelalkalien gewonnen wird, gehört wahrscheinlich zu der Klasse der Benzothiazole (S. 808).

3. Diazine:

CH=CH–N ĊH=CH–N̈	CH=N – –CH ĊH=CH–N̈	CH=N–CH ĊH=N–C̈H
Pyridazin Orthodiazin	Pyrimidin Metadiazin	Pyrazin Paradiazin.

[1]) O. Lange, Die Schwefelfarbstoffe, ihre Herstellung und Verwendung, Leipzig 1912.

A. Orthodiazine.

I. Pyridazine oder Orthodiazine entstehen:

1. Aus 1,4-Diketonen mit Hydrazinhydrat; zunächst entstehende Dihydropyridazine gehen z. T. schon durch Luft oder Autoxydation in die Pyridazine über (B. **36**, 491):

$$\begin{matrix} CH_2-COC_6H_5 \\ CH_2-COCH_3 \end{matrix} + \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH{=}C(C_6H_5).NH \\ CH{=}C(CH_3).NH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH{=}C(C_6H_5)-N \\ CH{=}C(CH_3)-N \end{matrix}.$$

2. Aus Pyridazonen (S. 944) entstehen mit $POCl_3$: Chlorpyridazine, die durch Reduction mit HJ-Säure und Phosphor Pyridazine liefern (B. **34**, 4227):

$$\begin{matrix} HC-CO-NH \\ HC{=}CH{=}N \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} HC-CCl{=}N \\ HC-CH{=}N \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} HC-CH{=}N \\ HC-CH{=}N \end{matrix}.$$

3. Phtalazine und Phenazone (S. 945, 946), die Benzo- und Dibenzoderivate des Pyridazins, werden durch Permanganat zu Pyridazincarbonsäuren oxydirt (B. **36**, 3373):

$$C_6H_4\begin{cases} CH{=}N \\ CH{=}N \end{cases} \rightarrow \begin{matrix} CO_2H.C-CH{=}N \\ CO_2H.C-CH{=}N \end{matrix}; \quad \begin{matrix} C_6H_4.N \\ C_6H_4.N \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CO_2H.C-C(CO_2H){:}N \\ CO_2H.C-C(CO_2H){:}N \end{matrix}.$$

Pyridazin, *o-Diazin* $\begin{matrix} (5)\ CH{=}CH-N\ (1) \\ (4)\ CH{=}CH-N\ (2) \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} CH-CH{=}N \\ CH-CH{=}N \end{matrix}$, F. —8°, Kp. 208°, entsteht 1. aus Nitrosuccinaldehyd, bez. dem durch Zersetzung desselben gebildeten Fumardialdehyd (s. Bd. I) mit Hydrazinhydrat (C. 1903 I, 652); 2. aus Pyridazin-3-carbonsäure oder 3. der Tetracarbonsäure durch Abspaltung der Carboxylgruppen; 4. aus Pyridazon nach Bildungsweise 2 (B. **42**, 654). Pyridazin riecht pyridinähnlich, bildet mit Säuren leicht lösliche Salze, verbindet sich mit $AuCl_3$, $HgCl_2$ u. a. m.

3-Methyl-, 3-**Phenyl-**, 5,3-**Methylphenylpyridazin**, Kp. 214°, F. 103° (Kp. 332°), F. 95°, wurden aus den entsprechenden Pyridazonen nach Methode 2 (s. oben) gewonnen. 3,6-**Methylphenylpyridazin**, F. 103°, 3,6-**Diphenylpyridazin**, F. 222°, 3,4,6-**Triphenylpyridazin** F. 171°, aus 1,4-Diketonen nach Methode 1 (s. oben). 3,6-**Dimethylpyridazin**, F. 32°, Kp. 215°, sehr hygroskopisch, entsteht aus seiner Dicarbonsäure (B. **37**, 4362). 3-Methylpyridazin condensirt sich wie Chinaldin (S. 875) mit Benzaldehyd und Phtalsäureanhydrid.

Pyridazin-3-carbonsäure wird aus dem nach Methode 2 (s. oben) dargestellten 3-(Oxyphenyl)pyridazin durch Oxydation mit Permanganat gewonnen (B. **32**, 395). 6-**Phenylpyridazin-3-carbonsäure**, F. 131°, aus 3,6-Methylphenylpyridazin mit verd. Salpetersäure (B. **36**, 491). 3,6-**Dimethylpyridazin-4,5-dicarbonester**, F. 56°, aus seinem Dihydroderivat (s. u.) mit salpetriger Säure. **Pyridazin-4,5-dicarbonsäure**, F. 213° u. Z., aus Phtalazin, **Pyridazintetracarbonsäure** aus Phenazon (s. oben), 4-**Phenylpyridazin-5,6-dicarbonsäure**, *4-Phenylcinnolinsäure*, F. 221°, aus 4-Phenylcinnolin (S. 945).

Dihydropyridazine werden aus 1,4-Diketonen und Hydrazinen meist statt oder neben den ebenfalls zu erwartenden n-Amidopyrrolen erhalten; vgl. oben Bildungsweise 1 der Pyridazine. 1-**Phenyl-3-methyldihydropyridazin**, F. 197° u. Z., aus Lävulinsäurealdehyd mit Phenylhydrazin (B. **31**, 45). 3,4,6-**Triphenyldihydropyridazin**, F. 187°, aus Desylacetophenon (S. 606) mit Hydrazin, geht durch Erhitzen oder Behandlung mit Chromsäure in das entsprechende Pyridazin (s. oben) über. 1,3,4,6-**Tetraphenyldihydropyridazin** $C_4H_2(C_6H_5)_4N_2$, F. 149°, aus Desylacetophenon und Phenylhydrazin, liefert bei der trockenen Destillation 1,3,4-Triphenylpyrazol (S. 771) (A. **289**, 310).

3,6-Dimethyldihydropyridazindicarbonester $\genfrac{}{}{0pt}{}{N{=}C(CH_3).CHCO_2C_2H_5}{N{=}C(CH_3).CHCO_2C_2H_5}$, entsteht aus Diacetbernsteinsäureester mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung und liefert mit einem zweiten Mol. Hydrazin das Cyclohydrazid der Säure (B. **36**, 497; **37**, 91).

Ketodihydropyridazine oder Pyridazone und Ketotetrahydropyridazine oder Pyridazinone entstehen aus 1,4-Ketocarbonsäureestern mit Hydrazinhydrat oder monosubstituirten Hydrazinen und sind somit als Ringhomologe der Pyrazolone (S. 777) zu betrachten:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr.CHO}{CBr.COOR} + \genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{NH_2} \rightarrow \genfrac{}{}{0pt}{}{CBr{-}CH{=}N}{CBr{-}CO{-}NH}; \quad \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.COCH_3}{CH_2.COOR} + \genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{NH_2} \rightarrow \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.C(CH_3){:}N}{CH_2{-}CO\quad NH}$$

Die Pyridazinone werden durch Brom leicht zu Pyridazonen oxydirt. Die Pyridazone geben mit $POCl_3$: Chlorpyridazine (S. 943), deren Chloratom leicht substituirbar ist.

Pyridazone: **Pyridazon** $C_4H_4ON_2$, F. 104°, entsteht aus seiner Carbonsäure, die durch Oxydation der Pyridazinon-3-carbonsäure (s. u.) mit Brom gewonnen wird (B. **42**, 657). **Dibrompyridazon**, F. 224°, aus Mucobromsäure mit Hydrazin (s. oben). **3-Methylpyridazon**, F. 143°, **3-Phenylpyridazon**, F. 202°, **5,3-Methylphenylpyridazon**, F. 190°, **1-Phenyl-3-methylpyridazon**, F. 82°, aus den entsprechenden Pyridazinonen mit Brom (B. **34**, 4227 u. a. O.).

Pyridazinone: **Pyridazinon**, $C_4H_6ON_2$, Kp. 170°, entsteht durch CO_2-Abspaltung aus **Pyridazinon-3-carbonsäure** $C_4H_5ON_2.CO_2H$, F. 198°, dem Condensationsproduct von Hydrazin mit α-Ketoglutarsäure (B. **28**, R. 239; **42**, 655); beim Kochen mit Alkalien zerfällt Pyridazinon leicht unter Hydrazinabspaltung. **3-Methylpyridazinon**, F. 94° und **3-Phenylpyridazinon**, F. 149°, entstehen aus Lävulinsäureester und Benzoylpropionsäureester, **3-Phenylpyridazinon-5-carbonsäureester**, F. 156°, aus Benzoylisobernsteinsäureester mit Hydrazinhydrat (B. **28**, R. 68); **5,3-Methylphenylpyridazinon**, F. 157°, aus Benzoylisobuttersäure mit Hydrazin (B. **34**, 4230). **1-Phenyl-3-methylpyridazinon** $C_4H_4(CH_3)ON_2C_6H_5$, F. 107°, Kp. 340—350°, giebt durch Behandlung mit PCl_5 und Eiswasser 1-Phenyl-3-methylpyridazon (s. o.), daneben entsteht Phenylmethylchlorpyridazon, das durch $NaOC_2H_5$ in Phenylmethylaethoxypyridazon übergeführt werden kann; durch Verseifen bildet das letztere Phenylmethyloxypyridazon, das durch Erhitzen mit HCl auf 170° Umlagerung in 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-carbonsäure (S. 775) erfährt:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH){-}CO{-}NC_6H_5}{CH{-}C(CH_3){=}N} \longrightarrow \genfrac{}{}{0pt}{}{CO_2H.C\quad N(C_6H_5)\diagdown}{CH{-}C(CH_3)\diagup} N.$$

Diketotetrahydropyridazin ist das **Maleïnsäurehydrazid** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH{-}CO{-}NH}{CH{-}CO{-}NH}$, F. über 250°, welches neben dem isomeren n-Amidomaleïnimid aus Maleïnsäureanhydrid und Hydrazin entsteht (B. **28**, R. 429). Diketohexahydropyridazine oder Orthopiperazone sind die cyclischen Hydrazide der Bernsteinsäurereihe, die durch Erhitzen der Chloride dieser Säuren mit den salzsauren Hydrazinen gebildet werden (S. 163): **n-Phenylorthopiperazon** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2{-}CO{-}NC_6H_5}{CH_2{-}CO{-}NH}$.

II. Benzorthodiazine: Es sind zwei isomere Benzorthodiazine denkbar, je nachdem sich der Benzolring an die C-Atome (3) und (4)

oder (4) und (5) des Orthodiazins (S. 943) anschliesst: es entsprechen diesen beiden Isomeren: die **Cinnolin-** und die **Phtalazin**derivate:



Cinnoline entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Amidostyrole (B. **17**, 722; **42**, 1315):

$$C_6H_4\langle{}^{C(C_6H_5):CH_2}_{NH_2} \xrightarrow{NO_2H} C_6H_4\langle{}^{C(C_6H_5):CH}_{N=\!=\!=N}.$$

Aehnlich erhält man Oxycinnolincarbonsäure aus o-Phenylpropiolsäurediazoniumchlorid beim Erwärmen mit Wasser (S. 416):

$$C_6H_4\langle{}^{C\equiv C.CO_2H}_{N_2(OH)} \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{C(OH)=C.CO_2H}_{N=\!=\!=N}.$$

Cinnolin $C_6H_4\langle{}^{CH=CH}_{N\cdots N}$, F. 39°, starke Base, giftig, ist ausgehend von der **Oxycinnolincarbonsäure**, F. 260° (s. o.) gewonnen worden. Diese Säure giebt durch CO_2-Abspaltung **Oxycinnolin** $C_8H_5N_2(OH)$, F. 225°, dieses mit PCl_5 **Chlorcinnolin** $C_8H_5N_2Cl$, dessen Chloratom sich leicht durch OH, OC_2H_5, NHC_6H_5 u. dergl. ersetzen lässt. Durch Reduction mit Eisenfeile und Schwefelsäure liefert das Chlorcinnolin: **Dihydrocinnolin** $C_6H_4(C_2H_4N_2)$, F. 88°, das durch HgO zu Cinnolin oxydirt wird (B. **25**, 2847; **30**, 521).

4-**Phenylcinnolin** (s. o.), schwefelgelbe Krystalle, F. 67°, entsteht aus o-Amidodiphenylaethylen mit salpetriger Säure; durch MnO_4K wird es zur 4-Phenylpyridazin-5,6-dicarbonsäure (S. 943) oxydirt (B. **42**, 1315). 4-**Methylcinnolincarbonsäure** $CO_2HC_6H_3[C_2HN_2(CH_3)]$, gelbe Krystalle, F. 230°, aus o-Amidopropenylbenzoësäure (B. **17**, 722).

Phtalazin $C_6H_4\langle{}^{CH=N}_{CH=N}$, F. 91°, Kp.$_{29}$ 189°, Chlorhydrat, F. 231°, entsteht aus ω-Tetrachlor- oder besser Tetrabrom-o-xylol (S. 336) mit Hydrazinlösung: $C_6H_4\langle{}^{CHBr_2}_{CHBr_2} + {}^{H_2N}_{H_2N} \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{CH=N}_{CH=N}$ und wird auch aus Chlorphtalazin durch Reduction mit Phosphor und HJ-Säure erhalten (B. **30**, 3024; **36**, 3377). Mit Jodmethyl liefert Phtalazin ein Jodmethylat $C_8H_6N_2.JCH_3$, aus dem mit Silberoxyd: n-Methylphtalazon (S. 946), mit Kalilauge neben n-Methylphtalazon: **Dihydro-n-methylphtalazin** $C_6H_4\langle{}^{CH=N}_{CH_2-NCH_3}$ entsteht, das sich schon an der Luft sehr bald zu n-Methylphtalazon oxydirt (vgl. auch die ähnlichen Umsetzungen der Alkylchinoliniumjodide S. 873 u. a. m.). Durch Reduction mit Natriumamalgam giebt Phtalazin: **Tetrahydrophtalazin** $C_6H_4\langle{}^{CH_2-NH}_{CH_2-NH}$, mit Zinkstaub und Salzsäure o-Xylylendiamin $C_6H_4(CH_2NH_2)_2$ (S. 335) (B. **26**, 2210; **28**, 1830, 2210). Durch alkal. Permanganatlösung wird Phtalazin zu Pyridazin-4,5-dicarbonsäure oxydirt (B. **36**, 3378).

Chlorphtalazin $C_6H_4(C_2HClN_2)$, F. 113°, sowie **Methyl-**, **Propyl-** und **Isobutylchlorphtalazin**, F. 130°, 67° und Oel, entstehen aus Phtalazon und alkylirten Phtalazonen mit $POCl_3$. Bei der Reduction geben diese Chloride Derivate des Isoïndols, Chlorphtalazin liefert: Dihydroïsoïndol $C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{CH_2}\rangle NH$ (S. 335; Derivate s. B. **33**, 2810; **43**, 1353), Methylchlor-

phtalazin: Methylisoïndol $C_6H_4\langle{C(CH_3)\atop CH_2}\rangle N$, das durch weitere Reduction Methyldihydroisoïndol bildet; ähnlich verhalten sich die Homologen (B. **29**, 1434). Durch vorsichtige Reduction mit Phosphor und HJ-Säure werden indessen die Chlorphtalazine nur bis zu den Phtalazinen reducirt (B. **30**, 3022; **32**, 2014).

Methylphtalazin $C_6H_4\langle{CH=N \atop C(CH_3):N}$, F. 74°, condensirt sich wie Chinaldin (S. 875) mit Phtalsäureanhydrid, Chloral, Benzaldehyd zu $(C_8H_5N_2)CH{:}C_2O_2C_6H_4$, $(C_8H_5N_2)CH_2.CH(OH)CCl_3$, $(C_8H_5N_2)CH{:}CHC_6H_5$ (B. **30**, 3033). **Aethylphtalazin** $C_8H_5N_2(C_2H_5)$, F. 23°, Kp.$_{16}$ 190°, aus Aethylchlorphtalazin.

Phenyl- und Benzylphtalazin, F. 142° und 82°, aus den entsprechenden Phtalazonen (B. **38**, 3918). **n-Phenylphtalazoniumchlorid** $C_6H_4\langle{CH=N \atop CH=N(Cl)C_6H_5}$, F. 107°, entsteht durch Condensation von o-Phtalaldehyd mit salzsaurem Phenylhydrazin; mit Alkalien geht es in **n-Phenyl-1-oxydihydrophtalazin**, F. 129°, über, das mit Salzsäure das Phenylphtalazoniumchlorid zurückbildet (A. **347**, 114).

Ketodihydrophtalazine, Phtalazone werden aus aromatischen o-Aldehydo- und o-Ketoncarbonsäuren mit Hydrazinen gewonnen:

$$\text{Phtalaldehydsäure}\quad C_6H_4\langle{CHO \atop COOH} + {H_2N \atop H_2N} \longrightarrow C_6H_4\langle{CH=N \atop CO-NH}\quad\text{Phtalazon.}$$

Phtalazon $C_8H_6ON_2$, F. 183°, Kp. 337°, kann auch aus Phtalazoncarbonsäure, dem Condensationsproduct der Phtalonsäure mit Hydrazin (B. **33**, 2808), gewonnen werden; Phtalazon bildet mit alkoholischem Kali Phtalazonkalium $C_8H_5ON_2K$, mit Acetylchlorid: n-Acetylphtalazon, mit Jodmethyl: n-Methylphtalazon, das auch aus Phtalazinjodmethylat gewonnen werden kann.

c-Methylphtalazon $C_6H_4\langle{C(CH_3)=N \atop CO-NH}$, F. 220°, Kp. 348°, aus o-Acetophenoncarbonsäure (B. **26**, 524, 535). **c-Aethyl-, Propyl-, Isobutyl- und Benzylphtalazon**, F. 169°, 156°, 113° und 152° (B. **29**, 1434; **32**, 2016).

Diketophtalazine sind die cycl. Hydrazide der o-Phtalsäuren, sie entsprechen den Orthopiperazonen (S. 944), können daher auch als Benzorthopiperazone bezeichnet werden: **Phtalylhydrazin** $C_6H_4\langle{CO-NH \atop CO-NH}$, F. über 250°, entsteht aus Phtalsäureester, -chlorid oder -anhydrid mit Hydrazin (J. pr. Ch. [2] **52**, 447; **54**, 66). **Phtalylphenylhydrazin** (S. 346) aus Phtalylphenylhydrazid beim Erhitzen (B. **28**, R. 429).

III. Dibenzorthodiazin ist das

Phenazon $CH\langle{CH=CH \atop CH-C}\rangle C - C\langle{CH=CH \atop C-CH}\rangle CH$ (mit $N=N$ zwischen den beiden C), gelbe Nadeln, F. 156°, ist isomer mit Phenazin (S. 962), es entsteht aus o_2-Dinitrodiphenyl (S. 530) durch electrolytische Reduction oder Reduction mit Natriumamalgam und Methylalkohol, eine intramoleculare Bildung der Azogruppe:

$$C_6H_4\langle^{NO_2\quad O_2N}\rangle C_6H_4 \longrightarrow C_6H_4\langle^{N=N}\rangle C_6H_4.$$

Als Zwischenproducte entstehen dabei Phenazondioxyd und Phenazonmonoxyd; Phenazonoxyd (F. 139°) entsteht auch sehr glatt aus o_2-Dinitrodiphenyl mit Schwefelnatrium, es wird durch Zinnchlorür zu Phenazon reducirt (B. **37**, 24). Ferner entsteht das Phenazon beim Erhitzen des Diphenylen-o_2-dihydrazins (S. 531) mit Salzsäure auf 150°. Durch Reduction

von Phenazon mit HCl und Zinn entsteht **Dihydrophenazon** $C_{12}H_8(N_2H_2)$ (B. **24**, 3083). Phenazon ist eine Base; es verbindet sich mit Alkylhaloïden (B. **37**, 25). Die Beziehungen des Phenazons zum Orthodiazin oder Pyridazin ergeben sich aus seiner Oxydation mittelst MnO_4K zu Pyridazintetracarbonsäure (S. 943).

Tolazon $(C_7H_6)_2N_2$, F. 187°, entsteht aus o_2-Dinitroditolyl (B. **26**, 2239). 3,6-**Dimethylphenazon**, F. 188°; 3,6-**Diaminophenazon**, F. 265° (B. **37**, 23).

Substanzen, die einen combinirten Pyridazin- und Triazolring enthalten, sind durch Condensation von n-Amidotriazol mit 1,3-Diketonen und β-Ketonsäureestern dargestellt worden. Vgl. S. 820 und B. **42**, 2594.

B. Metadiazine.

I. Pyrimidine: Pyrimidine oder Metadiazine sind die Analoga der Glyoxaline (S. 793) und können wie diese als cyclische Amidine betrachtet werden. Zu den Pyrimidinen ist auch das Purin und seine Abkömmlinge zu rechnen, die einen Zwillingskern aus Pyrimidin und Glyoxalin enthalten. Die Purinkörper wurden wegen ihrer Beziehungen zur Harnsäure und den Ureïden der Malonsäurereihe grösstenteils schon in Bd. I abgehandelt. — Pyrimidine entstehen:

1. Aus Carbonsäureamidinen mit 1,3-Diketonen (Pinner, B. **26**, 2125):

$$C_6H_5C\langle{}^{NH}_{NH_2} + CH_2\langle{}^{COCH_3}_{COCH_3} \rightarrow C_6H_5C\langle{}^{N-C(CH_3)}_{N=C(CH_3)}\rangle CH.$$

Aus Amidinen mit β-Aldehydo- und β-Ketonsäureestern entstehen: Oxypyrimidine, mit Cyanessigester Aminooxypyrimidine. An Stelle der Amidine können Harnstoffe, Thioharnstoffe und Guanidine treten, es entstehen so Dioxypyrimidine (Uracile), Amidooxy-, Diamidooxy-pyrimidine u. s. w., die z. T. als Auf- und Abbauproducte der Puringruppe (s. o.) schon in Bd. I beschrieben wurden, z. B.:

$$CH_3C\langle{}^{NH}_{NH_2} + CH_2\langle{}^{COCH_3}_{COOC_2H_5} \longrightarrow CH_3C\langle{}^{N-C(CH_3)}_{N=C(OH)}\rangle CH,$$

$$NH_2C\langle{}^{NH}_{NH_2} + CH_2\langle{}^{CN}_{CN} \longrightarrow NH_2C\langle{}^{N-C(NH_2)}_{N=C(NH_2)}\rangle CH.$$

Die Oxypyrimidine setzen sich mit $POCl_3$ zu gechlorten Pyrimidinen um, die durch Kochen mit Zinkstaub und Wasser meist leicht zu den Pyrimidinen reducirt werden.

2. Aus Nitrilen (Cyanalkylen) entstehen Aminopyrimidine, sog. Kyanalkine, beim Erhitzen mit Natrium oder Natriumalkoholat auf 150°. Die Structur der Kyanalkine erhellt aus ihrer Umwandlung mittelst salpetriger Säure in die nach Bildungsweise 1 darstellbaren Oxypyrimidine u. s. w. (B. **22**, R. 327; C. 1906 I, 941):

$$3CH_3CN \longrightarrow \begin{matrix} CH_3C{=}{=}N{-}{-}CCH_3 \\ N{=}C(NH_2){-}CH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3C{=}{=}N{-}{-}CCH_3 \\ N{=}C(OH){-}CH \end{matrix}.$$

Als Zwischenproducte bei der Bildung der Kyanalkine sind Imine von β-Ketonsäurenitrilen, z B. $CH_3C(:NH).CH_2CN$, anzunehmen (vgl. Bd. I), die sich mit einem dritten Mol. des Nitrils zu den Aminopyrimidinen vereinigen. Auch aus Gemengen zweier Alkylcyanide entstehen mit Natrium oder Natriumalkoholat Kyanalkine.

Pyrimidin (β) $CH\begin{matrix}(\alpha)\\ \langle CH-N \\ CH=N \rangle\\ (\gamma)\end{matrix}CH$ (μ) oder (5) $CH\begin{matrix}(6)\ (1)\\ \langle CH-N \\ CH=N \rangle\\ (4)\ (3)\end{matrix}CH$ (2), F. 21°, Kp. 124°, wasserlösliche Base von narcotischem Geruch, durch Sublimat fällbar, entsteht aus Pyrimidin-α-carbonsäure durch trockene Destillation, aus Tri- oder Tetrachlorpyrimidin durch Kochen mit Zinkstaub und Wasser (B. **33**, 3366; **34**, 4178).

Auf ähnlichem Wege, nämlich durch Reduction gechlorter Pyrimidine wurden gewonnen: α-**Methylpyrimidin**, Kp. 142°, β-**Methylp.**, F. 30°, Kp. 152°, μ-**Methylp.**, Kp. 138°, α,β-**Dimethylp.**, F. 3°, Kp. 177°, α,γ-**Dimethylp.**, F. 25°, Kp. 159°, α,μ-**Dimethylp.**, Kp. 146°, α,β-**Methylaethylp.**, Kp. 193°, α,μ-**Methylphenylp.**, F. 22°, Kp. 279°, α μ-**Diaethyl-β-methylp.**, *Kyanconiin*, Kp. 205°, eine dem Coniin (S. 903) ähnlich wirkende Base (B. **22**, R. 328; **34**, 2825, 3956; **35**, 1575; **36**, 1915; **37**, 3638; **38**, 3394). α,γ-**Dimethyl-μ-phenylp.**, F. 83°, Kp. 276°, aus Benzamidin und Acetylaceton (s. o.).

Die in Nachbarschaft zu den N-Atomen stehenden Methylgruppen lassen sich wie bei Picolin, Chinaldin u. s. w. mit Benzaldehyd condensiren zu P.[α]CH:CHC$_6$H$_5$, P.[α,γ](CH:CHC$_6$H$_5$)$_2$ etc. (B. **36**, 3383). Das aus Methyluracil (s. u.) besonders leicht darstellbare α-Methylpyrimidin wird durch Reduction mit Na und Alkohol zu 1,3-Diaminobutan gespalten (B. **36**, 1924).

Carbonsäuren entstehen aus den Methylpyrimidinen durch Oxydation mit MnO$_4$K; Carboxyle in Nachbarschaft zu den N-Atomen sind leicht abspaltbar: **Pyrimidin-α-carbonsäure** aus α-Methylp., β-**Methylp.-α-carbonsäure** aus α,β-Dimethylp. (B. **34**, 2825), γ-**Methylp.-α-carbonsäure** aus α,γ-Dimethylp. neben α,γ-**Pyrimidindicarbonsäure** (B. **34**, 3956). α,β-**Pyrimidindicarbonsäure** entsteht aus Chinazolin (*Benzopyrimidin* S. 950) durch Oxydation mit MnO$_4$K, giebt beim Erhitzen **Pyrimidin-β-carbonsäure** (B. **37**, 3647).

Oxypyrimidine besitzen zugleich Phenol- und Basencharacter, sie sind andrerseits desmotrop mit den Ketoderivaten hydrirter Pyrimidine. Die Desmotropie lässt sich allgemein durch die folgenden Formeln ausdrücken:

$$\left(\begin{matrix}CH.N.CO\\ \dot{C}H.CH.\dot{N}\end{matrix}\right)H, \left(\begin{matrix}CO.N.CH\\ \dot{C}H.CH.\dot{N}\end{matrix}\right)H, \left(\begin{matrix}CO.N.CH\\ \dot{C}H.CO.\dot{N}\end{matrix}\right)H_2, \left(\begin{matrix}CO.N.CO\\ \dot{C}H.CH.\dot{N}\end{matrix}\right)H_2, \left(\begin{matrix}CO.N.CO\\ \dot{C}H.CO.\dot{N}\end{matrix}\right)H_3,$$

welche andeuten sollen, dass die ausgeklammerten H-Atome an die O-, die N- oder die C-Atome gebunden sein können. Analoge Desmotropie zeigt sich auch bei den Amino- und den Aminooxypyrimidinen. Zu dieser Gruppe sind daher auch die Ureïde, Thioureïde und Guaneïde der β-Ketonsäuren (Uracile etc.) und der Malonsäurereihe (Barbitursäure etc.) zu rechnen.

Monoxypyrimidine: α-**Oxypyrimidin**, α-*Pyrimidon*, F. 165°, aus α,μ-Dichlorpyrimidin bei der Einwirkung von conc. HJ und rotem Phosphor (C. 1907 II, 1529). μ-**Methyl-α-oxyp.**, F. 212°, aus Acetamidin und Formylessigester (B. **37**, 3639). μ-**Phenyl-α-oxyp.**, F. 208°, Kp.$_{30}$ 260—263°, aus seiner Carbonsäure, deren Ester, F. 214°, aus Benzamidin oder Benzamidoxim mit Dicarboxyglutaconsäureester entstehen (B. **39**, 1488, 1564). μ,α-**Dimethyl-γ-oxyp.**, F. 192°, aus Acetessigester und Acetamidin oder aus Kyanmethin (s. u.) mit salpetriger Säure. α,γ-**Dimethyl-μ-oxyp.**, F. 198°, aus Acetylaceton und Harnstoff (B. **34**, 3956; **43**, 1126). α,μ-**Methylphenyl-γ-oxyp.**, F. 216° (B. **35**, 1575).

Dioxypyrimidine oder Uracile aus β-Ketonsäureestern und Harnstoff, sowie aus Amidooxypyrimidinen mit NO$_2$H oder Erhitzen mit Salzsäure, sowie schliesslich aus Hydrouracilen mittelst Brom; s. Bd. I: Uracil,

Methyluracil, ferner α,β-**Dimethyl-γ,μ-dioxypyrimidin**, F. 290^0, α,β-**Methylaethyl-γ,μ-dioxyp.** (B. **36**, 1915) u. a. m.

Trioxypyrimidin ist die Barbitursäure oder Malonylharnstoff.

Aminopyrimidine sind die Kyanalkine (vgl. Bildungsweise 2 S. 947): **Kyanmethin**, μ,α-*Dimethyl-γ-aminop.*, F. 180^0, **Kyanaethin**, μ,α-*Diaethyl-β-methyl-γ-aminop.*, F. 189^0, **Kyanbenzylin**, μ,α-*Dibenzyl-β-phenyl-γ-aminop.*, F. 106^0 (B. **29**, R. 787).

2- und 6-**Aminopyrimidin** und 2,6-**Diaminopyrimidin** aus ihren Halogensubstitutionsproducten durch Reduction (B. **34**, 3362; **36**, 2227). α,γ,μ-**Triamidopyrimidin**, F. 246^0, aus α,γ,μ-Trichlorpyrimidin mit NH_3 bei 200^0, sowie aus Guanidin und Malonitril mittelst Na-aethylat (B. **37**, 4544), giebt mit NO_2H Nitrosotriamidop., das sich zu μ,α,β,γ-**Tetramidopyrimidin** reduciren lässt. α,β,γ-**Triamidopyrimidin** giebt beim Erhitzen mit Ameisensäure Adenin (Bd. I); es entsteht durch Oxydation mit H_2O_2 aus α,β,γ-Triamido-μ-thiop. und dieses aus α,γ-**Diamino-μ-thiop.**, das durch Synthese aus Thioharnstoff und Malonitril gewonnen wird. Ebenso wird aus Thioharnstoff und Cyanessigester: α,γ-**Aminooxy-μ-thiop.**, α,β-Diamino-γ-oxy-μ-thiop. und hieraus durch Condensiren mit Ameisensäure und oxydative Abspaltung der SH-Gruppe: Hypoxanthin (Bd. I) gewonnen (A. **331**, 64).

Aminooxypyrimidine entstehen 1. aus β-Ketonsäureestern mit Guanidin z. B. α,β-**Dimethyl-** und α,β-**Methylaethyl-γ-oxy-μ-amidopyrimidin** aus Guanidin mit Methyl- und mit Aethylacetessigester (B. **34**, 2825; **36**, 1915). 2. aus Amidinen mit Cyanessigester und Na-aethylat, z. B. μ-**Methyl-** und μ-**Phenyl-α-oxy-γ-aminop.** (B. **37**, 2267: C. 1902 II, 1229). α-**Amido-γ,μ-dioxyp.**, durch Condensation von Cyanacetylharnstoff mittelst Alkali (B. **41**, 522), α,β-**Diamino-γ,μ-dioxyp.** und β-**Amino-α,γ,μ-trioxyp.** (*Uramil*) dienen zum Aufbau der Harnsäure (Bd. I).

Chlorpyrimidine entstehen aus den Oxypyrimidinen mit $POCl_3$ und sind, da sich die Cl-Atome leicht durch NH_2, OR, SH, H substituiren lassen, wichtige Zwischenproducte: α,γ-**Dimethyl-μ-chlorpyrimidin**, F. 38^0, Kp. 223^0, α,μ-**Dimethyl-** und α,μ-**Methylphenyl-γ-chlorp.** (B. **34**, 3956; **35**, 1575). α-**Methyl-γ,μ-dichlorp.**, F. 47^0, Kp. 219^0, α,β-**Dimethyl-γ,μ-dichlorp.**, F. 71^0, α,β-**Methylaethyldichlorp.**, F. 39^0 (B. **34**, 2825; **36**, 1915). α,γ,μ-**Trichlorpyrimidin**, F. 21^0, Kp. 213^0, aus Barbitursäure (B. **37**, 3657), α,β,γ,μ-**Tetrachlorp.**, F. 70^0, aus Dialursäure (B. **34**, 4176); mit NH_3 giebt Trichlorpyrimidin je nach der Temperatur Aminodichlorp., Diaminochlorp. oder Triaminop., (s. oben). μ-**Phenyl-β-chlorp.**, F. 96^0, und μ-**Phenyl-β-bromp.**, F. 104^0, entstehen aus ihren Carbonsäuren, die aus Mucochlor- und Mucobromsäure mit Benzamidin gewonnen werden (B. **35**, 3169).

Hydropyrimidine: Tetrahydropyrimidine entstehen aus 1,3-Diaminen mit Carbonsäuren oder 1,3-Dibromiden mit Carbonsäureamidinen: μ-**Methyltetrahydropyrimidin** $CH_2\langle\begin{matrix}CH_2\text{--}N\\CH_2.NH\end{matrix}\rangle CCH_3$, F. ca. 73^0, Kp.$_{20}$ $120-126^0$, aus Trimethylendiamin mit Essigsäure, α,γ,μ-**Trimethyltetrahydrop.**, cis- und trans-Form: F. 73^0 und 102^0, aus den beiden Formen des 2,4-Diaminobutans mit Essigsäure (B. **32**, 1191; **36**, 334). μ-**Phenyltetrahydrop.** aus Trimethylenbromid und Benzamidin (B. **26**, 2122). μ-**Phenyl-β-ketotetrahydrop.**, F. 91^0, aus Diaminoaceton und Benzoylchlorid (B. **25**, 1564; **27**, 277). α,γ,γ-**Trimethyl-μ-ketotetrahydrop.** $C\langle\begin{matrix}C(CH_3)\text{—}NH\\C(CH_3)_2.NH\end{matrix}\rangle CO$, F. 194^0, aus dem Harnstoffderivat des Diacetonamins $NH_2CONHC(CH_3)_2.CH_2COCH_3$ (B. **32**, 3156).

n-Diphenylhexahydropyrimidin $CH_2N_2(C_6H_5)_2(CH_2)_3$, F. 87^0, aus Trimethylendianilin mit Formaldehyd (B. **32**, 2253).

Keto- und Iminoderivate von Di-, Tetra- und Hexahydropyrimidinen sind die desmotropen Formen der Mono-, Di- und Trioxypyrimidine, Aminop. und Aminooxyp. (s. oben).

Das Purin und seine Abkömmlinge enthalten, wie bereits erwähnt, einen Zwillingsring aus Pyrimidin und Glyoxalin; man hat die Purine grossenteils aus α,β-Diamino- oder Oxyaminopyrimidinen aufgebaut (s. oben).

Einen ähnlichen Heterozwillingsring wie die Purine enthalten auch die aus Alloxan und o-Phenylendiaminen entstehenden sog. Alloxazine (B. **32**, 1650 u. a. O.):

N=CH—C—N=⟩CH / ĊH=N—C̈—NH⟩ — Purin

N—CO—C=N⟩C_6H_4 / ĊO—NH—C=N⟩ — Alloxazin.

Verbindungen mit einem combinirten Zwillingsring aus Pyrimidin mit sym.-Triazol bez. Tetrazol sind durch Condensation von c-Amidotriazol (S. 819) und c-Amidotetrazol (Amidotetrazotsäure) (S. 832) mit 1,3-Diketonen oder β-Ketoncarbonsäureestern dargestellt worden (B. **42**, 4429, 4638):

CH_3.C=N— —CH=N⟩N / ĊH:C(CH_3).Ṅ—CH⟩ — Dimethyltriazopyrimidin

CH_3.C=N— CH=N⟩N / ĊH:C(CH_3).Ṅ— N⟩ — Dimethyltetrazotopyrimidin.

II. Chinazoline: Benzometadiazine oder Benzopyrimidine sind die Chinazoline, auch *Phenmiazine* genannt. Chinazoline sind metamer mit den Phtalazinen und den Cinnolinen (S. 945) einerseits und den Chinoxalinen (S. 957) andrerseits; man kann sie sich auch abgeleitet denken von den Chinolinen oder Isochinolinen durch Azoringsubstitution:

4 β N 3 α 2 N 1

Chinazoline entstehen aus den Acidylderivaten des o-Amidobenzaldehyds und der o-Amidobenzoketone (S. 258, 263, 547) durch Behandlung mit alkoholischem Ammoniak (B. **28**, 279):

o-Acetaminobenzaldehyd C_6H_4⟨CHO / NH—$COCH_3$ $\xrightarrow{NH_3}$ C_6H_4⟨CH=N / N=Ċ.CH_3 α-Methylchinazolin.

Chinazoline entstehen ferner aus den Dihydrochinazolinen durch Oxydation mit Ferricyankali (B. **36**, 810).

Die Chinazoline sind beständige, unzersetzt destillirende tertiäre Basen, die Jodalkyl addiren. Durch Natrium und Alkohol werden sie zu Dihydrochinazolinen reducirt (B. **26**, 1385); durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig werden Chinazoline, in denen die dem Benzolkern benachbarte CH-Gruppe frei ist, in Ketodihydrochinazoline (oder Oxychinazoline, S. 952) übergeführt.

Chinazolin C_6H_4{CH=N / N=ĊH, F. 48°, Kp. 243°, aus Dihydrochinazolin mit Ferricyankali, sowie aus dem Condensationsproduct von o-Nitrobenzaldehyd mit Formamid durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure (C. 1906 II, 1372). Es verbindet sich mit Jodmethyl; das Jodmethylat giebt mit Kalilauge n-Methylchinazoliniumhydroxyd $C_8H_7N_2(CH_3)(OH)$, F. 164°, das

beim Destilliren mit Kalilauge in Ameisensäure und o-Aminobenzaldehyd-methylimin $NH_2C_6H_4CH:NCH_3$ zerlegt wird (B. **37**, 3650). Durch MnO_4K wird Chinazolin hauptsächlich zu Pyrimidin-4,5-dicarbonsäure (S. 948) oxydirt (B. **37**, 3646).

α-Methylchinazolin $C_8H_5(CH_3)N_2$, F. 41°, Kp. 248°, aus o-Acetaminobenzaldehyd oder α-Methyldihydrochinazolin (B. **36**, 810). **α,β-Dimethylchinazolin**, Oel, Kp. 249°, aus o-Acetamidoacetophenon mit NH_3. **α-Phenylchinazolin** $C_8H_5(C_6H_5)N_2$, F. 101°, entsteht aus o-Benzoylamidobenzaldehyd mit NH_3, sowie aus o-Amidobenzyl-benzamid statt des zu erwartenden Dihydroderivats (S. 952). **α-Methyl-β-phenylchinazolin** $C_8H_4(CH_3)(C_6H_5)N_2$, F. 48°, aus o-Acetamidobenzophenon, giebt mit Chromsäure **β-Phenylchinazolin-α-carbonsäure.**

Chlorchinazoline entstehen aus Ketohydrochinazolinen mit PCl_5: α- und **β-Chlorchinazolin**, F. 108° und 96°, aus α- und β-Chinazolon, **α-Chlor-β-phenylchinazolin**, F. 113°, aus Phenyl-α-chinazolon (B. **29**, 1310), **α,β-Dichlorchinazolin**, F. 115°, aus Benzoylenharnstoff (S. 953).

Dihydrochinazoline, die dieselbe Atomgruppirung $\begin{matrix}-N= \\ -NH\end{matrix}\!\!>\!CR$ wie die Anhydrobasen der o-Phenylendiamine, die Benzimidazole (S. 799), enthalten, sind als Ringhomologe der letzteren: als *Anhydrobasen* der o-*Amidobenzylamine* oder *Benzylendiamine* (S. 246) zu betrachten. Sie entstehen aus Acidylderivaten des o-Amidobenzylamins und dessen Substitutionsproducten durch Wasserabspaltung (B. **24**, 3096: **25**, 3037; **27**, R. 74; **29**, R. 1131; **37**, 3644):

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2-NH \\ NH_2\ \ \dot{C}OR\end{cases} \xrightarrow{-H_2O} C_6H_4\begin{cases}CH_2-NH \\ N=\!=\!\dot{C}R\end{cases}.$$

Die Reaction verläuft ebenso, wenn die Acidylgruppe den aromatischen NH_2-Rest substituirt (B. **26**, 1891, R. 374). Zu denselben Anhydrobasen gelangt man auch durch Reduction der entsprechenden o-Nitrobenzylaminderivate (vgl. indessen B. **32**, 1251, 2657).

Die Dihydrochinazoline sind ziemlich starke Basen, die beständige Salze bilden; freier Imidwasserstoff lässt sich leicht durch Alkyl ersetzen. Durch Oxydation gehen sie zunächst in Chinazoline und weiterhin Ketodihydrochinazoline (*Oxychinazoline*) über. Durch Destillation mit Zinkstaub werden sie zersetzt, mit Natrium und Alkohol bilden sie Tetrahydrochinazoline. Es ist zu bemerken, dass von den Chinazolinen 3 isomere im heterocyclischen Kern hydrirte Dihydroderivate möglich sind:

$$\text{I. } C_6H_4\begin{cases}CH_2-NH \\ N=\!=\!\dot{C}R\end{cases},\quad \text{II. } C_6H_4\begin{cases}CH_2-N \\ NH-\ddot{C}R\end{cases},\quad \text{III. } C_6H_4\begin{cases}CH=N \\ NH-\dot{C}HR\end{cases},$$

die man im Anschluss an die Nomenclatur der Hydrobenzole (S. 425) durch die Präfixe Δ^1, Δ^2, Δ^3 unterscheiden könnte; von den Dihydrochinazolinen selbst ist nur das Δ^1-Dihydrochinazolin bekannt:

Δ^1-Dihydrochinazolin $C_6H_4\begin{cases}CH_2-NH \\ N=\!=\!\dot{C}H\end{cases}$, F. 127°, entsteht aus o-Nitrobenzylformamid durch Reduction oder durch Erhitzen von o-Benzylendiamin mit Ameisensäure (B. **37**, 3645), sowie durch Reduction von α- und β-Chlorchinazolin und α,β-Dichlorchinazolin (s. o.) mit Eisessig-Jodwasserstoffsäure (B. **38**, 3559). **n-Methyldihydrochinazolin**, F. 92°, Kp. 309°, aus o-Aminobenzylmethylamin mit Ameisensäure. **n(3)-Phenyldihydrochinazolin** $C_8H_7(C_6H_5)N_2$, F. 95°, aus o-Nitrobenzylformanilid oder aus o-Amidobenzylalkohol und Formanilid (C. 1900 II, 615), wird unter dem Namen *Orexin*

als Appetit anregendes Mittel empfohlen. **α-Methyldihydrochinazolin** $C_8H_7(CH_3)N_2$, aus o-Amidobenzylacetamid; **β-Phenyldihydrochinazolin,** F. 166°, aus α-Chlor-β-phenylchinazolin durch Reduction (B. **29**, 1310).

β(4)-Ketodihydrochinazoline, β-Chinazolone (β-*Oxychinazoline*) entstehen ganz ähnlich den Dihydrochinazolinen aus Acidylderivaten des o-Amidobenzamids:

$$C_6H_4\langle^{CO-NH_2}_{NH-COCH_3} \quad \text{oder} \quad C_6H_4\langle^{CO-NH}_{NH_2 \quad COCH_3} \longrightarrow C_6H_4\langle^{CO-NH}_{N=CCH_3}.$$

Zu gleichen Producten gelangt man durch Erhitzen von Acidylderivaten des Anthranilsäureesters oder von Acylanthranilen (S. 295) mit NH_3 oder prim. Aminen, sowie von Anthranilsäure mit Fettsäureamiden, aus Anthranilsäurethiamid oder Anthranilsäurenitril mit Carbonsäuren oder deren Anhydriden (C. 1903 I, 1270; 1911 I, 561; B. **27**, R. 516; **28**, R. 783) (S. 300). Ausser nach diesen synthetischen Methoden entstehen β-Ketodihydrochinazoline, wie erwähnt, durch Oxydation von Chinazolinen und Dihydrochinazolinen.

α(2)-Ketodihydrochinazoline, α-Chinazolone werden aus o-Amido-benzaldehyden und -benzolketonen durch Erhitzen mit Harnstoff gewonnen (B. **29**, 1300):

$$C_6H_4\langle^{CHO}_{NH_2} + {NH_2 \atop CONH_2} \rightarrow C_6H_4\langle^{CH=N}_{NH-CO}.$$

Die Chinazolone haben zugleich schwachen Basen- und Phenolcharacter, können daher auch als Oxychinazoline betrachtet werden. Mit Jodalkylen geben sie n-Alkylderivate der Ketoform; die isomeren Alkoxychinazoline entstehen aus den Chlorchinazolinen (S. 951) mit Natriumalkoholaten (C. 1909 I, 1936).

β(4)-**Ketodihydrochinazolin,** β-*Oxychinazolin* $C_8H_6ON_2$, F. 214°, aus Anthranilsäure mit Formamid u. a. m., sowie aus seiner Carbonsäure (s. u.) (J. pr. Ch. [2] **43**, 215; **51**, 564), giebt mit Jodmethyl n-**Methylketodihydrochinazolin** $C_8H_5ON_2.CH_3$, F. 71°.

α-**Methyl-β-ketodihydrochinazolin,** F. 232°, wird aus o-Acetamidobenzamid oder o-Amidobenzoylacetamid (s. o.), ferner aus Anthranilsäure und Acetonitril (C. 1900 I, 914), sowie durch Oxydation von α-Methylchinazolin (B. **28**, 279) gewonnen; es lässt sich ähnlich wie Picolin, Chinaldin u. a. mit Benzaldehyd zum α-Styryl-β-ketodihydrochinazolin condensiren (C. 1911 I, 326). α-**Phenyl-β-ketodihydrochinazolin** $C_8H_5(C_6H_5)NO_2$, F. 236°, durch Oxydation von Phenylchinazolin oder aus o-Benzoylamidobenzamid, sowie durch Condensation von Anthranilsäureester mit Benzimidoaethylaether (S. 300 u. C. 1906 II, 1124). n-**Phenyl-β-ketodihydrochinazolin,** F. 139°, durch Oxydation von n-Phenyldihydrochinazolin (B. **24**, 3055) oder aus Anthranilsäure und Formanilid (C. 1899 I, 847).

β-**Ketodihydrochinazolin-α-carbonsäure,** F. 230° unter CO_2-Abspaltung, entsteht durch Umlagerung der Cyanoxanilsäure $CNC_6H_4NH.COCO_2H$, sowie durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Aethoxalylanthranil. Ihr Nitril, das sog. *Dicyanaminobenzoyl* (S. 297), bildet sich durch Einwirkung von Cyan auf Anthranilsäure in wässeriger Lösung (B. **42**, 3713; C. 1910 I, 748).

α-**Ketodihydrochinazolin,** α-*Chinazolon*, entsteht aus o-Amidobenzaldehyd und Harnstoff, sowie durch Oxydation von Benzylen-ψ-thioharnstoff (S. 940)

mit $(MnO_4)_2Ba$. **β-Phenyl-α-ketodihydrochinazolin**, F. 251°, aus o-Amidobenzophenon und Harnstoff (B. **29**, 1310).

Tetrahydrochinazoline sind durch Reduction von Chinazolinen, Dihydrochinazolinen und Thiotetrahydrochinazolinen (s. u.) erhalten worden und entstehen auch durch Condensation von o-Amidobenzylaminen mit Aldehyden (J. pr. Ch. [2] **53**, 414; **55**, 356). Sie lassen sich leicht zu Orthodiderivaten des Benzols aufspalten.

Tetrahydrochinazolin $C_6H_4\begin{smallmatrix}\diagup CH_2-NH \\ \diagdown NH-CH_2\end{smallmatrix}$, F. 79°, aus o-Amidobenzylamin und Formaldehyd oder aus Dihydrochinazolin durch Reduction mit Naamalgam (B. **36**, 811). **n(3)-Phenyltetrahydrochinazolin** $C_6H_4(C_2H_5N.C_6H_5)$, F. 119°, wird aus o-Amidobenzylanilin und Formaldehyd, sowie aus Phenyldihydro-, Phenylthiotetrahydrochinazolin (B. **25**, 2858) und aus n-Phenyl-β-ketodihydrochinazolin durch Reduction gewonnen. **α(2)-Phenyltetrahydrochinazolin**, F. 100° (B. **25**, 3033). **β(4)-Phenyltetrahydrochinazolin** s. B. **29**, 1308. **n-Dibenzoyl-α,β-dimethyltetrahydrochinazolin** $C_8H_8(CH_3)_2N_2(COC_6H_5)_2$, F. 155° (B. **26**, 1385).

α-Keto- und Thiotetrahydrochinazoline entsprechen den cyclischen Phenylenharnstoffen und -thioharnstoffen (S. 802) und entstehen diesen ähnlich aus o-Amidobenzylaminen mit $COCl_2$ oder CS_2, sowie aus Harnstoffderivaten der o-Amidobenzylamine durch NH_3- oder Amin-abspaltung (B. **25**, 2856; **27**, R. 74 u. a. O.):

$$C_6H_4\begin{smallmatrix}\diagup CH_2 & NHC_6H_5 \\ \diagdown NH & CO.NHC_6H_5\end{smallmatrix} \text{ oder } C_6H_4\begin{smallmatrix}\diagup CH_2-NC_6H_5 \\ \diagdown NH_2 \quad CONHC_6H_5\end{smallmatrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{smallmatrix}\diagup CH_2 & NC_6H_5 \\ \diagdown NH & CO\end{smallmatrix} (+NH_2C_6H_5)$$

$$C_6H_4\begin{smallmatrix}\diagup CH_2-NHC_6H_5 \\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix} - CS_2 \longrightarrow C_6H_4\begin{smallmatrix}\diagup CH_2 & NC_6H_5 \\ \diagdown NH & CS\end{smallmatrix}.$$

Aehnlich entstehen Diketotetrahydrochinazoline aus o-Amidobenzamiden mit $COCl_2$, $ClCO_2R$ u. dergl. oder aus Harnstoffderivaten des o-Amidobenzamids, sowie der Anthranilsäuren:

$$C_6H_4\begin{smallmatrix}\diagup CONH_2 \\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix} + COCl_2 \longrightarrow C_6H_4\begin{smallmatrix}\diagup CO-NH \\ \diagdown NH-CO\end{smallmatrix}.$$

Keto- und Thiotetrahydrochinazoline sind indifferente Substanzen. Ihre Bildung aus Benzometoxazinderivaten, den Imido- und Thiocumazonen, durch Erhitzen mit aromatischen Aminen wurde bereits S. 935 erwähnt. Durch Oxydation liefern sie Diketotetrahydrochinazoline, die auch durch Oxydation von Imidocumazonen entstehen (B. **27**, 2420). Die Diketotetrahydrochinazoline haben saure Eigenschaften und lösen sich nur in Alkalien, mit PCl_5 geben sie Dichlorchinazoline.

n(3)-Phenyl-α(2)-ketotetrahydrochinazolin $C_8H_7ON_2.C_6H_5$, F. 189° (B. **27**, 74). **β-Phenyl-α-ketotetrahydrochinazolin**, F. 193°, wird aus o-Amidobenzhydrol mit Harnstoff, sowie aus dem entsprechenden Phenylthiotetrahydrochinazolin erhalten (B. **29**, 1307; **32**, 2026).

α-Thiotetrahydrochinazolin $C_8H_8SN_2$, F. 211°. **n-Phenyl-α-thiotetrahydrochinazolin** $C_8H_7SN_2.C_6H_5$, F. 260° (B. **27**, 2432). **β-Phenyl-α-thiotetrahydrochinazolin**, F. 230°, aus o-Amidobenzhydrol und Rhodanwasserstoff (B. **29**, 1305).

Diketotetrahydrochinazolin, Benzoylenharnstoff $C_6H_4(C_2O_2N_2H_2)$, F. über 360°, sublimirbar; **n-Phenyldiketotetrahydrochinazolin** $C_6H_4(C_2O_2N_2HC_6H_5)$, F. 272° (B. **27**, 974, 2410, R. 392; **38**, 131, 1212; vgl. auch B. **39**, 1682).

α-Thio-β-ketotetrahydrochinazolin $C_6H_4(C_2OSN_2H_2)$, F. 284°, aus Anthranilsäureester und Rhodanwasserstoff (B. **30**, 1098; C. 1897 I, 592).

Dem Chinazolin analog constituirt ist das sog. **Copazolin**, welches statt des Benzoringes den Pyridinring enthält. Derivate des Copazolins entstehen aus β-Amino-isonicotinsäure (S. 860), die mit Formamid **Oxycopazolin**, mit Harnstoff: **Dioxycopazolin** liefert:

$$C_5H_3N\begin{cases}[\gamma]COOH \\ [\beta]NH_2\end{cases} + \begin{matrix}NH_2 \\ | \\ COH\end{matrix} \rightarrow C_5H_3N\begin{cases}CO.NH \\ N{=}CH\end{cases}, \quad C_5H_3N\begin{cases}COOH \\ NH_2\end{cases} + \begin{matrix}NH_2 \\ | \\ CONH_2\end{matrix} \rightarrow C_5H_3N\begin{cases}CO.NH \\ NH.CO\end{cases}.$$

Oxycopazolin giebt mit PCl_5: **Chlorcopazolin** $C_5H_3N(C_2N_2HCl)$, F. 112°, das durch HJ-Säure zu **Dihydrocopazolin** $C_5H_3N(C_2N_2H_4)$, F. 145°, reducirt wird (B. **35**, 2831).

Verbindungen, die durch Angliederung eines Pyrimidinringes an die peri-Stellung des Naphtalinringes hervorgehen, sind die sog. **Perimidine.** Sie entsprechen den Benzimidazolen (S. 799) und entstehen, ähnlich wie diese, durch Condensation von 1,8-Naphtylendiamin mit Carbonsäuren (A. **365**, 53):

$$C_{10}H_6\begin{cases}-NH_2 \\ -NH_2\end{cases} + \begin{matrix}O \\ HO\end{matrix}{>}C.H \xrightarrow{-2H_2O} C_{10}H_6\begin{cases}-N \\ -NH\end{cases}{>}CH \quad \text{Perimidin.}$$

Das **Perimidin** bildet grüne Krystalle vom F. ca. 220°. Aehnliche Verbindungen der Anthracenreihe sind aus α-Amidoanthrachinon durch Umsetzung mit Urethan, Formamid u. a. erhalten worden (s. S. 680).

C. Paradiazine $\begin{matrix}(\gamma)\ C{-}N{-}C\ (\beta) \\ (\delta)\ C{-}N{-}C\ (\alpha)\end{matrix}$.

I. Paradiazine sind die sog. **Pyrazine**, auch *Piazine* genannt, die als Pyridine aufgefasst werden können, deren Methingruppe in γ-Stellung durch N ersetzt ist; man hat indessen auch angenommen, dass in den Pyrazinen »Parabindung« zwischen den beiden N-Atomen besteht, entsprechend der Formel $N\begin{matrix}\diagup CH{=}CH \diagdown \\ \diagdown CH{=}CH \diagup\end{matrix}N$ (Wolff, B. **26**, 722).

Pyrazine entstehen: 1. aus α-Amidoaldehyden und α-Amidoketonen. Es entstehen hierbei durch Condensation zweier Molecüle unter Wasseraustritt zunächst Dihydropyrazine, die schon durch den Luftsauerstoff zu Pyrazinen oxydirt werden (vgl. B. **41**, 1128):

$$2\begin{matrix}C_6H_5.CO \\ | \\ CH_2{-}NH_2\end{matrix} \xrightarrow{-2H_2O} \begin{matrix}C_6H_5.C{=}N{-}CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2{-}N{=}C.C_6H_5\end{matrix} \xrightarrow[-2H]{O} \begin{matrix}C_6H_5.C{-}N{=}CH \\ \| \qquad\quad | \\ CH{-}N{=}C.C_6H_5\end{matrix}$$

Wegen ihrer Beziehungen zu den α-Amidoaldehyden und -ketonen werden die Pyrazine auch als Aldine oder Ketine bezeichnet.

Statt die Amidoketone zu isoliren, kann man die durch Reduction von Isonitrosoketonen gewonnenen Lösungen von Amidoketonen unter Zusatz von $HgCl_2$ als Oxydationsmittel destilliren (B. **26**, 1832, 2207).

2. Auf der intermediären Bildung von α-Amidoketonen beruht auch die Synthese von Pyrazinen aus α-Chlor- oder α-Bromketoverbindungen mit

Ammoniak. Aus β-Bromlaevulinsäure und Ammoniak entsteht unter CO_2-Abspaltung Tetramethylpyrazin:

$$2\ \begin{matrix} CH_3CO \\ | \\ CO_2HCH_2CHBr \end{matrix} \xrightarrow[-2CO_2-2H_2O]{+2NH_3} \begin{matrix} CH_3.C-N=C.CH_3 \\ \| \quad\quad | \\ CH_3.C-N=C.CH_3 \end{matrix}.$$

3. Pyrazin-o-dicarbonsäuren sind durch oxydativen Abbau von Chinoxalin (S. 959) und seinen Homologen mittelst MnO_4K erhalten worden (B. **40**, 4850):

$$C_6H_4\begin{cases} N=CH \\ N=CH \end{cases} \longrightarrow \begin{matrix} CO_2H.C-N=CH \\ CO_2H.C-N=CH \end{matrix}.$$

Pyrazine finden sich auch unter den Gärungsproducten des Rübenzuckersaftes; aus Fuselöl sind α,γ-Dimethyl- und Trimethylpyrazin isolirt worden. Pyrazine werden auch durch Einwirkung von Ammoniak auf Traubenzucker erhalten, es entstehen dabei: Pyrazin, Methyl- und Dimethylpyrazin (B. **30**, 224; J. pr. Ch. [2] **54**, 481).

Die Pyrazine sind auf Lackmus neutral reagirende, schwache Basen, mit Säuren bilden sie leicht dissociirende Salze. Mit Metallsalzen, wie $HgCl_2$, $AuCl_3$, liefern sie wie die Pyridine (S. 848) characteristische Verbindungen.

Durch Reduction mit Natrium werden die Pyrazine in die den Piperidinen entsprechenden Piperazine oder Hexahydropyrazine übergeführt. Alkylirte Pyrazine werden durch Kaliumpermanganat zu Pyrazincarbonsäuren oxydirt, die leicht CO_2 abspalten.

Pyrazin $\begin{matrix} CH-N-CH \\ \| \quad | \quad \| \\ CH-N-CH \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} CH=N-CH \\ | \quad\quad \| \\ CH=N-CH \end{matrix}$, F. 55°, Kp. 115° (B. **27**, R. 396), ist eine schon bei gewöhnlicher Temperatur sublimirende, heliotropartig riechende Substanz. Es entsteht aus Amidoacetaldehyd oder Amidoacetal durch Destillation mit Sublimatlösung, ferner aus den Pyrazincarbonsäuren, durch CO_2-Abspaltung, aus Piperazin (S. 957), durch Destillation mit Zinkstaub (B. **26**, R. 441).

Methylpyrazin $C_4H_3(CH_3)N_2$, Kp. 135°, aus seiner Carbonsäure (B. **28**, R. 551), bildet den Hauptbestandteil der aus Traubenzucker und NH_3 gewonnenen Basen (s. o.). α,β-**Dimethylpyrazin,** aus Diacetyl und Aethylendiamin, sowie aus seiner Dicarbonsäure (s. u.) (B. **40**, 4855). α,γ-**Dimethylpyrazin,** *Ketin* $C_4H_2(CH_3)_2N_2$, Kp. 153°, wird durch Reduction von Isonitrosoaceton gewonnen und bildet sich auch beim Erhitzen von Glycerin mit Ammoniaksalzen neben Pyridinbasen (S. 846) und anderen alkylirten Pyrazinen wie α,γ,δ-**Methyldiaethylpyrazin,** Kp. 179° (B. **24**, 4105; **26**, R. 442). α,δ-**Dimethylpyrazin,** F. 48°, Kp. 155° (J. pr. Ch. [2] **54**, 492). **Trimethylpyrazin,** Kp. 172°, entsteht beim Erhitzen des Brommethylates von α,γ-Dimethylpyrazin (B. **29**, R. 980). **Tetramethylpyrazin** $C_4(CH_3)_4N_2(+3H_2O)$, F. 86° (75°), Kp. 190°, aus β-Bromlävulinsäure mit NH_3 (s. o.) oder β-Isonitrosolävulinsäure durch Reduction (B. **25**, 1723).

Die Methylpyrazine vermögen sich ähnlich dem Picolin, Chinaldin u. a. mit Benzaldehyd oder Chloral unter Wasseraustritt zu condensiren, z. B. $(C_4H_2N_2)[α,γ](CH{:}CHC_6H_5)_2$ (B. **38**, 3724).

α,γ-**Diphenylpyrazin** $C_4(C_6H_5)_2H_2N_2$, F. 196°, entsteht aus ω-Amidoacetophenon (S. 359) unter Zwischenbildung seinés Dihydroderivats (s. u.), sowie neben dem isomeren α,δ-**Diphenylpyrazin,** F. 90°, durch Einwirkung von Ammoniak auf ω-Chlor- oder ω-Bromacetophenon (C. 1911 I, 570).

α,γ- und α,δ-Diphenylpyrazin sind ferner aus n-Dibenzyldihydro-α,γ- bez. -α,δ-diphenylpyrazin (s. u.) durch Abspaltung von Toluol erhalten worden (B. **27**, R. 135). **α,γ-Diphenyldimethylpyrazin** $C_4(C_6H_5)_2(CH_3)_2N_2$, F. 126°, aus Isonitrosophenylaceton (B. **29**, R. 548), sowie aus seinen Dihydroverbindungen (s. u.) (B. **41**, 1150). **Tetraphenylpyrazin**, *Tetraphenylaldin* $C_4(C_6H_5)_4N_2$, F. 246°, wird durch Reduction der Benzilmonoxime oder -dioxime (S. 590) erhalten (B. **27**, 213).

Pyrazinmonocarbonsäure, F. 230° u. Zers., **Pyrazin-α,γ-dicarbonsäure** $C_4H_2(CO_2H)_2N_2(+2H_2O)$, F. 256° u. Zers., und **Pyrazintetracarbonsäure** $C_4(CO_2H)_4N_2$, F. 205° u. Zers., entstehen aus den methylirten Pyrazinen durch Oxydation mit MnO_4K. **Pyrazin-α,β-dicarbonsäure**, F. 193° u. Zers., und **Dimethylpyrazin-α,β-dicarbonsäure**, F. 200° u. Zers., sind durch oxydativen Abbau von Chinoxalin (S. 959) bez. Dimethylchinoxalin gewonnen worden (B. **40**, 4850); weitere Pyrazincarbonsäuren s. B. **26**, R. 442.

N,N_1-Dihydropyrazine werden aus α-Alkylamidoketonen $RHNCH_2.CO.R$, oder aus α-Bromketonen mit primären Aminen, bei Anwendung von Anilinen neben den isomeren Indolen (S. 743), gewonnen.

n-Dibenzolsulfondihydropyrazin $C_6H_5SO_2N\langle{}^{CH=CH}_{CH=CH}\rangle NSO_2C_6H_5$, F. 163°, aus Benzolsulfoamidoacetal (B. **26**, 98). Verschiedene Dihydropyrazinderivate wie **n-Dibenzyl-α,γ-diphenyldihydropyrazin**, F. 163°, **n-Benzyl-α,δ-diphenyldihydropyrazin** u. a. werden durch Condensation von Benzylamin mit Phenacylbromid erhalten (B. **27**, R. 134).

α,γ-Dihydropyrazine sind die primären Condensationsproducte der α-Amidoaldehyde und α-Amidoketone (S. 954). Beim Erhitzen mit Mineralsäuren werden sie wieder zu α-Amidoaldehyden bez. -ketonen aufgespalten. Durch Oxydation, schon durch den Luftsauerstoff, gehen sie in die entsprechenden Pyrazine über (B. **41**, 1128).

α,γ-Diphenyl-β,δ-dihydropyrazin $C_6H_5.C\langle{}^{N-CH_2}_{CH_2-N}\rangle C.C_6H_5$, gelbe Blättchen, F. 116°, aus ω-Amidoacetophenon. **α,γ-Diphenyl-β,δ-dimethyl-β,δ-dihydropyrazin** (2), F. 100°, aus α-Amidopropiophenon (1), wird bei der Hydrolyse mit Salzsäure hauptsächlich zum Chlorhydrat des α-Amido-α-phenylacetons (3) aufgespalten, das sich aus seinem Salz durch Alkalien abgeschieden zum **α,γ-Diphenyl-β,δ-dimethyl-α,γ-dihydropyrazin** (4) condensirt:

$$\begin{matrix} (1) & & (2) & & (3) & & (4) \\ C_6H_5.CO & & C_6H_5.C:N.CH.CH_3 & & C_6H_5.CH.NH_2 & & C_6H_5.CH.N:C.CH_3 \\ | & \rightarrow & | \quad\quad | & \rightarrow & | & \rightarrow & | \quad\quad | \\ CH_3.CH.NH_2 & & CH_3.CH.N:C.C_6H_5 & & CH_3CO & & CH_3.C:N.CH.C_6H_5 \end{matrix}$$

durch Oxydation geben beide isomeren Dihydropyrazine das gleiche Diphenyldimethylpyrazin (s. o.).

α,β-Dihydropyrazine entstehen aus 1,2-Diketonen mit Aethylendiamin (B. **22**, 346, **26**, R. 1009).

$$\begin{matrix} CH_2-NH_2 \\ CH_2-NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} COC_6H_5 \\ COC_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2-N=C.C_6H_5 \\ CH_2-N=C.C_6H_5 \end{matrix} \quad \begin{matrix} \alpha,\beta\text{-Diphenyl-} \\ \gamma,\delta\text{-dihydropyrazin.} \end{matrix}$$

Aehnlich entsteht **n,n,α-Triphenyltetrahydropyrazin** $\begin{matrix} CH_2-N(C_6H_5)-CH \\ CH_2-N(C_6H_5)-CC_6H_5 \end{matrix}$, F. 131°, aus Aethylendiphenyldiamin mit Phenacylbromid (B. **26**, R. 93) und das isomere **n,α,β-Triphenyltetrahydropyrazin** aus Aethylendiphenyldiamin und Benzoïn (B. **31**, 1582); vgl. auch die Condensation von Aethylendiamin mit Ketipinsäureester C. 1900 II, 175.

α,γ-Diphenyl-β-keto-β,N-dihydropyrazin $C_6H_5.C\langle{NH-CO \atop CH-\ N}\rangle C.C_6H_5$, F. 197°, entsteht durch Einwirkung gasförmiger Salzsäure auf eine aetherische Lösung von Benzaldehydcyanhydrin. Durch Destillation mit Zinkstaub geht es in α,γ-Diphenylpyrazin, durch Erhitzen mit HJ und Phosphor in **α,γ-Diphenyl-β,N-dihydropyrazin** $C_6H_5C\langle{NH-CH_2 \atop CH-\ -N}\rangle C.C_6H_5$, F. 164°, über (C. 1905 II, 236; 1909 I, 1990).

H e x a h y d r o p y r a z i n e, Piperazine sind als cycl. Dialkylenimide bereits Bd. I besprochen worden. Ausser nach den dort erwähnten synthetischen Methoden entstehen Piperazine auch durch Reduction der Pyrazine mit Na und Alkohol (B. **26**, 724): **c-Methylpiperazin** $C_4H_9(CH_3)N_2$, Kp. 155°; **α,γ-Dimethylpiperazin** entsteht auch aus Laktimid (*Dimethyldiacipiperazin*) durch Reduction mit Na und Alkohol (C. 1902 I, 631). Di- und polyalkylirte Piperazine treten in je 2 stereomeren Formen auf: **Di-, Tri- Tetramethylpiperazin** s. J. pr. Ch. [2] **55**, 49. **n-Dinitropiperazin** $NO_2.N[CH_2.CH_2]_2N.NO_2$, F. 215°, entsteht aus n-Dibenzolsulfonpiperazin mit rauchender Salpetersäure (C. 1909 I, 1579).

Ueber **Methenylpiperazin** $N\langle{CH_2-CH_2 \atop {-\ CH_2 - - \atop CH_2-CH_2}}\rangle N$ (?) aus Piperazin und Formaldehyd s. B. **29**, R. 384; C. 1909 **I**, 1580.

n-Diphenylpiperazin $C_2H_4:(NC_6H_5)_2:C_2H_4$, F. 163°, bildet sich aus Aethylenbromid und Anilin (B. **22**, 1777). **n-Dibenzylpiperazin**, F. 92°, wird auch aus Bromaethylbenzylamin mit Kali gewonnen (B. **29**, 2384).

α,γ-D i k e t o p i p e r a z i n e sind die cycl. Doppelsäureamide, welche im Anschluss an die α-Amidocarbonsäuren ebenfalls früher (s. Bd. I) abgehandelt wurden. **Diphenyldiketopiperazin**, *Diphenyldiacipiperazin* ${CH_2-N(C_6H_5)-CO \atop CO-\,-N(C_6H_5)-CH_2}$ aus Anilidoessigsäure vgl. S. 99. Ueber stereoisomere Diacipiperazine vgl. B. **25**, 2919, 3275; **39**, 3981 u. a.

α,β-D i k e t o p i p e r a z i n e erhält man durch Condensation von Oxalsäure mit Aethylendiaminderivaten (B. **23**, 2028):

$$\begin{matrix} CH_2-NHC_6H_5 \\ CH_2-NHC_6H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2-N(C_6H_5)-CO \\ CH_2-N(C_6H_5)-CO \end{matrix} \quad \text{n-Diphenyl-α,β-diketopiperazin;}$$

durch Oxydation mit Chromsäure wird dieses Diketopiperazin in ein T e t r a k e t o p i p e r a z i n übergeführt. Das einfachste **Tetraketopiperazin** ${NH.CO.CO \atop CO.CO.NH}$, wurde durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf Oxaminsäureester erhalten (C. 1909 I, 1892).

II. B e n z o p a r a d i a z i n e: **Chinoxaline:**

$$C_6H_4\langle{N=CH(\alpha) \atop N=CH(\beta)}\rangle$$

Die Chinoxaline sind wie die Benzimidazole Condensationsproducte von o-Diaminen (S. 117 f.); sie entstehen:

1. Aus o-Phenylendiaminen mit Glyoxal und anderen 1,2-Diketoverbindungen (H i n s b e r g, A. **237**, 327):

$$C_6H_4\langle{NH_2 \atop NH_2} + {OCH \atop OCH} \xrightarrow{-2H_2O} C_6H_4\langle{N=CH \atop N=CH}.$$

Aehnlich giebt Benzil α,β-Diphenylchinoxalin, Dioxyweinsäure α,β-Chinoxalindicarbonsäure u. s. w.; die Reactionen vollziehen sich sehr glatt und bei niederen Temperaturen.

α-Ketoncarbonsäuren, wie Brenztraubensäure, Mesoxalsäure liefern *Oxychinoxaline*, Oxalsäure: *Dioxychinoxaline* (vgl. B. **30**, 768):

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}OCCH_3\\OCOH\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}N{=}CCH_3\\N{=}COH\end{matrix} \text{ od. } C_6H_4<\begin{matrix}N{-}CCH_3\\NH{-}CO\end{matrix}$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}OCOH\\OCOH\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}N{=}COH\\N{=}COH\end{matrix} \text{ od. } C_6H_4<\begin{matrix}NH{-}CO\\NH{-}CO\end{matrix}.$$

Wie o-Phenylendiamine reagiren auch o-Naphtylendiamine (S. 633) unter Bildung von *Naphtochinoxalinen*; sym. Tetraamidobenzole liefern *Benzobisparadiazine*.

2. α-Chlorketoverbindungen, α-Aldehydalkohole und α-Ketonalkohole, wie Benzoïn, Furoïn, Arabinose, Glucose condensiren sich mit o-Phenylendiaminen unter H_2O- und H_2-Abspaltung zu Chinoxalinen:

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}ClCH_2\\OCCH_3\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}N{=}CH\\N{=}CCH_3\end{matrix} (H_2O + HCl + H_2).$$

Mit monoalkylirten o-Phenylendiaminen entstehen dagegen Dihydrochinoxaline, welche durch Oxydation mit $FeCl_3$ in Azoniumsalze der Chinoxaline übergeführt werden (B. **24**, 719, 1875; **25**, 1627):

$$\underset{\text{Benzoïn}\quad\text{o-Amidodiphenylamin}}{\begin{matrix}C_6H_5CO.CH(OH)C_6H_5\\+ NH_2.C_6H_4.NHC_6H_5\end{matrix}} \longrightarrow \underset{\text{Triphenyldihydrochinoxalin}}{\begin{matrix}C_6H_5C{-}{-}CH.C_6H_5\\N.C_6H_4.N.C_6H_5\end{matrix}} \xrightarrow[HCl]{O} \underset{\text{Triphenylchinoxaliniumchlorid.}}{\begin{matrix}C_6H_5C{-}{-}C.C_6H_5\\N.C_6H_4.NCl(C_6H_5)\end{matrix}}$$

Durch Einwirkung von monalkylirten oder phenylirten o-Diaminen auf 1,2-Diketone entstehen sogleich die Azoniumsalze. Die diesen Salzen entsprechenden Basen sind sehr unbeständig, indem sie sich in *Pseudobasen*, z. B. $C_6H_4<\begin{matrix}N{=}CC_6H_5\\N(C_6H_5).C(C_6H_5)(OH)\end{matrix}$, umlagern, aus denen durch Säuren die Azoniumsalze zurückgebildet werden (B. **25**, 1010; **27**, 2355; **31**, 2425; **32**, 1042); s. auch das analoge Verhalten der Alkylchinoliniumhydroxyde S. 873 u. a. m.

3. o-Nitrophenylsubstituirte α-Amidofettsäuren geben durch Reduction *Oxydihydrochinoxaline*, die auch aus o-Phenylendiaminen und α-Halogenfettsäuren entstehen (vgl. A. **292**, 250):

$$\underset{\text{o-Nitrophenylglycocoll}}{C_6H_4<\begin{matrix}NH{-}CH_2\\NO_2\ \ COOH\end{matrix}} \longrightarrow \underset{\text{α-Oxydihydrochinoxalin.}}{C_6H_4<\begin{matrix}NH{-}CH_2\\N{=}COH\end{matrix}}$$

4. Mit Cyan condensiren sich o-Phenylendiamine zu *Diamidochinoxalinen*, die mit verdünnter Salzsäure Dioxychinoxaline geben (B. **36**, 4040):

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}CN\\CN\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}N{=}CNH_2\\N{=}CNH_2\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}N{=}COH\\N{=}COH\end{matrix}.$$

5. Durch Condensation von o-Nitrosophenolen mit Acetaldehyd und Ammoniak oder primären Aminen entstehen *Oxydihydrochinoxaline* bez. *Ketotetrahydrochinoxaline* (B. **42**, 574; C. 1908 I, 1589; 1911 I, 178):

$$C_{10}H_6<\begin{matrix}NO\\OH\end{matrix}\quad NH_2R\quad \begin{matrix}CH_3\\CHO\end{matrix} \longrightarrow C_{10}H_6<\begin{matrix}NH{-}CH_2\\NR{-}CO\end{matrix}.$$

6. *Tetrahydrochinoxaline* werden durch Condensation von Dioxybenzolen mit Alkylendiaminen erhalten:

$$C_6H_4\langle{}^{OH}_{OH} + {}^{H_2N-CH_2}_{H_2N-CH_2} \rightarrow C_6H_4\langle{}^{NH-CH_2}_{NH-CH_2}.$$

Verhalten: Die Chinoxaline sind schwache einsäurige Basen von chinolin- oder piperidinartigem Geruch, in Alkohol und Aether leicht, in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem. Durch MnO_4K werden sie zu Pyrazin-o-dicarbonsäuren abgebaut (S. 956), durch Reduction meist in Hydrochinoxaline umgewandelt (B. **27**, 2181).

Chinoxalin $C_8H_6N_2$, F. 27°, Kp. 229°, entsteht aus o-Phenylendiamin mit Glyoxalbisulfit in wässeriger Lösung bei 60°; Jodmethylat, F. 175° u. Zers. **Toluchinoxalin** $CH_3C_6H_3[N_2C_2H_2]$, Kp. 245°, ebenso aus Toluylen-o-diamin. **α,β-Dimethylchinoxalin** $C_6H_4[N_2C_2(CH_3)_2]$, F. 106°, und **α,β-Dimethyltoluchinoxalin** $CH_3C_6H_3[N_2C_2(CH_3)_2]$, F. 54°, Kp. 270°, aus Phenylenbez. Toluylendiamin mit Diacetyl. **α-Isopropylchinoxalin**, Kp. 270°, durch Condensation von o-Phenylendiamin mit γ-Brom-αα-dimethylacetessigester und darauffolgendes Erhitzen mit Salzsäure (B. **32**, 1209). **Phenylchinoxalin** $C_8H_5N_2(C_6H_5)$, F. 78°, entsteht durch Condensation von o-Phenylendiamin mit Isonitrosoacetophenon sowie durch Abbau des α,β-Naphtophenazins (S. 962) (B. **39**, 2238); analog sind α- und **β-Phenylnaphtochinoxalin**, F. 153° und 163°, aus Isonitrosoacetophenon und α,β-Naphtylendiamin sowie durch Abbau der beiden α,β-Naphtazine erhalten worden (B. **41**, 2350). **α,β-Diphenylchinoxalin** $C_8H_4N_2(C_6H_5)_2$, F. 124° (B. **27**, 2181). Bz-**Chloroxy-α,β-diphenylchinoxalin** wird unter dem Namen *Luteol* als Indicator für Alkalimetrie empfohlen (B. **28**, R. 628).

α-Oxychinoxalin $C_6H_4[N_2C_2H(OH)]$, F. 265°, aus seiner Carbonsäure (s. u.), **α-Methyl-β-oxytoluchinoxalin** $CH_3C_6H_3[N_2C_2(CH_3)(OH)]$, F. 220°, und **α-Phenyl-β-oxytoluchinoxalin** $CH_3C_6H_3[N_2C_2(C_6H_5)(OH)]$, F. 196°, entstehen aus Toluylendiamin mit Brenztraubensäure und Phenylglyoxylsäure; sie sind in Alkalien sowohl als in Säuren löslich, in ersteren farblos, in letzteren mit gelber Farbe.

α,β-Dioxychinoxalin, *Phenylenoxamid* $C_6H_4[N_2C_2H_2O_2]$, aus o-Phenylendiamin und Oxalsäure oder dem α,β-Diamidochinoxalin mit Salzsäure, liefert mit PCl_5 **α,β-Dichlorchinoxalin**, F. 150°. Erwärmt man letzteres mit o-Phenylendiamin, so entsteht ein Condensationsproduct, das gelbe, stark gelbgrün fluorescirende Lösungen bildet und daher den Namen **Fluoflavin** $C_6H_4{:}(N_4C_2H_2){:}C_6H_4$ (1), F. 360°, erhalten hat; durch Oxydation verliert letzteres 2H-Atome unter Bildung von **Chinoxalophenazin** $C_6H_4{:}(N_4C_2){:}C_6H_4$ (2) (B. **29**, 784):

$$C_6H_4\langle{}^{N=CCl}_{N=CCl} + {}^{NH_2}_{NH_2}\rangle C_6H_4 \rightarrow \overset{(1)}{C_6H_4}\langle{}^{N=C-NH}_{N=C-NH}\rangle C_6H_4 \rightarrow \overset{(2)}{C_6H_4}\langle{}^{N-C-N}_{N-C-N}\rangle C_6H_4.$$

α,β-Diaminochinoxalin, aus o-Phenylendiamin und Cyangas in methylalkoholischer Lösung (S. 958), condensirt sich mit o-Diketonen wie Benzil und Phenanthrenchinon, mit Brenztraubensäure und mit Oxalsäure in analoger Weise wie die o-Phenylendiamine zu *polycyclischen Kernen*; mit α,β-Dichlorchinoxalin liefert es das sog. **Fluorubin** (B. **36**, 4039), z. B.:

$$C_6H_4\begin{cases}N=C-N=CC_6H_5\\N=C-N=CC_6H_5\end{cases}, \quad C_6H_4\begin{cases}N=C-N=COH\\N=C-N=COH\end{cases}, \quad C_6H_4\begin{cases}N=C-NH-C=N\\N=C-NH-C=N\end{cases}C_6H_4.$$

α,β-Dioxynaphtochinoxalin, *Naphtylenoxamid* $C_{10}H_6(N_2C_2O_2H_2)$ (B. **30**, 772; **36**, 4044).

α,β-Chinoxalindicarbonsäure $C_6H_4[N_2C_2(CO_2H)_2]$ (+ $2H_2O$), F. 190° u. Z., aus Dioxyweinsäure mit o-Phenylendiamin (B. **27**, 2185), bildet ein Anhydrid $C_6H_4<\begin{matrix}N=C-CO\\N=C-CO\end{matrix}>O$, F. 251°; die aus letzterem mit NH_3 entstehende Chinoxalindicarbonaminsäure kann mit Brom und Natronlauge in **α-Amido-chinoxalin-β-carbonsäure** $C_6H_4[N_2C_2(NH_2)CO_2H)]$, F. 210° u. Zers., übergeführt werden (B. **28**, 1657). **α-Oxychinoxalin-β-carbonsäure** $C_6H_4[N_2C_2(OH)(CO_2H)]$, F. 265° u. Zers., aus Alloxan und o-Phenylendiamin und Verseifen des zunächst entstehenden Ureïds der Säure (A. **292**, 248).

α,β-Chinoxalindiessigester $C_8H_4N_2(CH_2CO_2C_2H_5)_2$, F. 58°, aus o-Phenylendiamin und Ketipinsäureester, wird durch Na-aethylat zu Phencyclopentanonazincarbonsäureester condensirt (C. 1901 II, 539):

$$C_6H_4<\begin{matrix}N=C.CH_2.CO_2R\\N=C.CH_2.CO_2R\end{matrix} \rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}N=C-CH_2\\N=C\ \ CH\end{matrix}>CO \quad CO_2R.$$

Hydrochinoxaline: N,α-Dihydrochinoxaline zeichnen sich durch intensiv gelbgrüne Fluorescenz aus: **Dihydro-α,β-diphenylchinoxalin** $C_6H_4<\begin{matrix}N-CC_6H_5\\NH-CHC_6H_5\end{matrix}$, F. 146°, entsteht durch Reduction von Diphenylchinoxalin mit Zinnchlorür, oder aus Benzoïn mit o-Phenylendiamin (B. **24**, 1870; **27**, 2182). **n-Methyldihydro-α,β-diphenylchinoxalin** (B. **25**, 1632) giebt durch Oxydation *n-Methyl-α,β-diphenylchinoxaliniumhydroxyd* $C_6H_4<\begin{matrix}N=C.C_6H_5\\N(OH)(CH_3):C.C_6H_5\end{matrix}$ (vgl. S. 958).

N,N₁-Dihydro-α-methyl-β-isopropylchinoxalin $C_6H_4<\begin{matrix}NH-C.C_3H_7\\NH-C.CH_3\end{matrix}$, farblose Blättchen, F. 124°, durch Condensation von o-Phenylendiamin mit Mesityloxyd, Dinitrosoverb. F. 177° (B. **39**, 1646).

n-Methylketodihydro-β-methylchinoxalin, *n,β-Dimethylchinoxalon* $C_6H_4<\begin{matrix}N=CCH_3\\N(CH_3)-CO\end{matrix}$, F. 78°, Kp. 308°, entsteht durch Condensation von Methyl-o-phenylendiamin mit Brenztraubensäure (B. **25**, 1630).

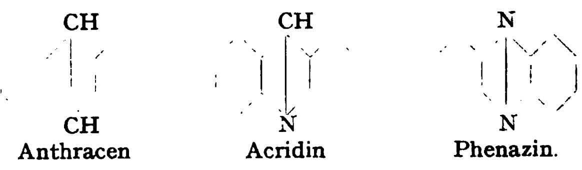
Oxydihydrochinoxalin $C_6H_4<\begin{matrix}NH.CH_2\\N=C(OH)\end{matrix}$, F. 132°, aus o-Phenylendiamin mit Monochloressigsäure, wird von Chromsäure zu Dioxychinoxalin (S. 959) oxydirt (B. **41**, 800). **Oxydihydronaphtochinoxalin**, F. 246°, aus α-Nitroso-β-naphtol, Acetaldehyd und Ammoniak (vgl. S. 958).

Tetrahydrochinoxalin $C_8H_{10}N_2$, F. 97°, Kp. 289°, wird aus Brenzcatechin mit Aethylendiamin (B. **21**, 378) oder durch Verseifen seines Dibenzosulfonderivats $C_6H_4<(NSO_2C_6H_5)_2>(CH_2)_2$, des Einwirkungsproductes von Aethylenbromid auf Dibenzolsulfon-o-phenylendiamin, erhalten (B. **28**, R. 756).

α,β-Diphenyltetrahydrochinoxalin $C_8H_8N_2(C_6H_5)_2$ entsteht in zwei isomeren Modificationen, F. 105° und 142°, durch Reduction von Diphenylchinoxalin mit Na und Alkohol (B. **27**, 2184).

III. Dibenzoparadiazine: **Phenazingruppe.**

Das Phenazin hat eine ähnliche Constitution wie Anthracen und Acridin:



Andrerseits steht es durch Bildungsweisen und Verhalten den Dibenzoderivaten des Paroxazins und Parathiazins (S. 937, 940) nahe:

$$C_6H_4\left\langle{O \atop NH}\right\rangle C_6H_4 \qquad C_6H_4\left\langle{S \atop NH}\right\rangle C_6H_4 \qquad C_6H_4\left\langle{N \atop N}\right\rangle C_6H_4$$

Dibenzoparoxazin, Phenoxazin, Dibenzoparathiazin, Thiodiphenylamin, Dibenzoparadiazin, Phenazin.

Wie Phenoxazin und Thiodiphenylamin ist das Phenazin Muttersubstanz ausgedehnter und zum Teil technisch wichtiger Farbstoffklassen, zu denen die Eurhodine, das Toluylenrot, die Induline, Safranine u. a. gehören, die sich teils vom Phenazin selber, teils von höher condensirten Paradiazinen, wie Naphtophenazin, Naphtazin u. s. w. ableiten.

Bildungsweisen: 1. Durch Condensation von o-Diaminen mit o-Dioxybenzolen unter Austritt von Wasser und Wasserstoff:

$$C_6H_4\left\langle{NH_2 \atop NH_2}\right. + \left.{OH \atop OH}\right\rangle C_6H_4 \rightarrow C_6H_4\left\langle{N \atop N}\right\rangle C_6H_4.$$

2. Aus o-Diaminen mit o-Chinonen wie β-Naphtochinon, Acenaphtenchinon, Phenanthrenchinon, Krokonsäure:

$$C_6H_4\left\langle{NH_2 \atop NH_2}\right. + {OC{-}CH{=}CH \atop OC \quad\; C_6H_4} \longrightarrow C_6H_4\left\langle{N{-}C{-}CH{=}CH \atop N{-}C \quad\; C_6H_4}\right.$$

β-Naphtochinon — Phenonaphtazin.

Aehnlich erhält man aus Isatin und o-Phenylendiamin: *Indophenazin* $\overset{C_6H_4-C=N}{NH - C=N}\Big\rangle C_6H_4$ (B. 29, 200).

Dagegen bilden sich *Azonium*basen durch Condensation von monosubstituirten o-Diaminen mit o-Chinonen (vgl. Chinoxaline S. 957):

$$C_{10}H_6\left\langle{NH_2 \atop NHC_6H_5}\right. + {CO{-}C_6H_4 \atop CO{-}C_6H_4} \rightarrow C_{10}H_6\left\langle{N{-}C{-}C_6H_4 \atop N{-}C{-}C_6H_4}\right. \atop {C_6H_5\; OH}$$

Naphtophenanthrophenylazoniumhydroxyd.

Derartige *Azonium*verbindungen entstehen ferner aus den Azinen mit Jodalkylen und durch Entamidiren von Indulin- und Safraninbasen (S. 967).

3. Naphtophenazine werden durch Oxydation eines Gemenges von o-Diaminen mit α-Naphtol erhalten:

$$C_6H_4\left\langle{NH_2 \atop NH_2}\right. + C_{10}H_7OH \rightarrow C_6H_4\left\langle{N \atop N}\right\rangle C_{10}H_6.$$

4. Naphtophenazine und Naphtazine bilden sich durch Verschmelzen von o-Amidoazoverbindungen mit β-Naphtol (B. 38, 1811):

$$C_7H_6\left\langle{N{:}N.C_7H_7 \atop NH_2}\right. + \left.{H \atop HO}\right\rangle C_{10}H_6 \xrightarrow[-C_7H_7NH_2]{-H_2O} C_7H_6\left\langle{N \atop N}\right\rangle C_{10}H_6.$$

5. Aus Nitrobenzolen und Anilinen oder Naphtylaminen entstehen beim Erwärmen mit trockenem Aetzkali Phenazine bezw. Phenazinoxyde, die leicht zu Phenazinen reducirbar sind (B. 34, 2442):

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\H\end{cases} + \left.{H \atop H_2N}\right\} C_6H_4 \rightarrow C_6H_4(N_2O)C_6H_4 \longrightarrow C_6H_4\left\langle{N \atop N}\right\rangle C_6H_4.$$

6. Phenazinoxyde bilden sich ferner durch Einwirkung von conc. SO_4H_2 auf parasubstituirte Nitrosobenzole (bei unbesetzter p-Stellung entstehen p-Nitrosodiphenylhydroxylamine S. 78) (A. **382**, 82):

$$2ClC_6H_4NO \rightarrow \left[ClC_6H_4\diagup^{N(OH)}_{ON}\diagdown C_6H_3Cl\right] \rightarrow ClC_6H_3(N_2O)C_6H_3Cl.$$

7. Schliesslich gewinnt man Azine durch Spaltung von o-Anilido-(Toluido- u. s. w.)-azokörpern: o-Anilido-naphtylazobenzolsulfosäure, durch Vereinigung von Naphtylphenylamin mit Diazobenzolsulfosäure gewonnen, zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in Naphtophenazin und Sulfanilsäure:

$$C_{10}H_6\left\langle{}^{N:NC_6H_4.SO_3H}_{NHC_6H_5}\right. \longrightarrow C_{10}H_6\left\langle{}^{N}_{N}\right\rangle C_6H_4 + H_2N.C_6H_4.SO_3H.$$

Verhalten: Die Phenazine sind meist gelbliche, unzersetzt destillirende, sehr schwach basische Substanzen, deren Lösungen in conc. Säuren schon durch Wasserzusatz gefällt werden; mit Jodalkylen liefern sie Azoniumjodide (vgl. S. 966). Durch Reduction werden die Phenazine in farblose, unbeständige Dihydroderivate, wie *Dihydrophenazin* $C_6H_4\left\langle{}^{NH}_{NH}\right\rangle C_6H_4$, übergeführt, die sich sehr leicht wieder zu den Phenazinen oxydiren.

Phenazin $C_{12}H_8N_2$, F. 171°, hellgelbe Nadeln, ist zuerst 1. durch Destillation von azobenzoësaurem Kalk gewonnen und für *Azodiphenylen* (Phenazon vgl. S. 946) gehalten worden, mit dem es isomer ist. Es entsteht ferner 2. aus o-Phenylendiamin und Brenzcatechin (s. o.), 3. aus Amidophenazinen (S. 965) durch Entamidiren, 4. beim Leiten von Anilindampf durch glühende Röhren, 5. aus Formazylcarbonsäureester $CO_2R.C\left\langle{}^{N.NHC_6H_5}_{N:NC_6H_5}\right.$ beim Kochen mit conc. Säuren (B. **25**, 3205), 6. aus Amidodiphenylamin $C_6H_4\left\langle{}^{NHC_6H_5}_{NH_2}\right.$ durch Oxydation, neben verschiedenen andern Producten (B **26**, 383). 7. Aus Nitrobenzol, Anilin und Aetzkali, wobei auch **Phenazinoxyd** $C_6H_4(N_2O)C_6H_4$, F. 226°, erhalten werden kann, das durch Zinnchlorür quantitativ zu Phenazin reducirt wird (B. **34**, 2446). Durch Reduction mit Schwefelammon giebt das Phenazin: **Dihydrophenazin**; über Reduction in saurer Lösung s. A. **292**, 260.

Dimethylphenazin $CH_3.C_6H_3:N_2:C_6H_3.CH_3$, F. 162°, durch Reduction aus dem **Dimethylphenazinoxyd**, F. 205°, das aus p-Nitrosotoluol nach Bildungsweise 6 (s. o.) erhalten wird.

Toluphenazin $CH_3.C_6H_3:N_2:C_6H_4$, F. 117°, aus Toluylendiamin und Brenzcatechin, sowie aus o-Amidophenyltolylamin mit Bleioxyd (B. **29**, 1873). α,β-**Naphtophenazin** $C_{10}H_6:N_2:C_6H_4$, F. 142°, entsteht ausser nach den allgemeinen Methoden (S. 961), auch aus Naphtylphenylnitrosamin $C_{10}H_7\diagdown\overset{NO}{N}\diagup C_6H_5$, ähnlich wie Acridin (vgl. S. 896) aus Formyldiphenylamin. Es kann durch Oxydation u. s. w. zum Phenylchinoxalin (S. 959) abgebaut werden (B. **39**, 2238). sym. α,β-**Naphtazin** $C_{10}H_6:N_2:C_{10}H_6$, F. 243°, aus β,β-Dinaphtylnitrosamin (B. **26**, 185) oder aus Benzolazo-β-naphtylamin durch Verschmelzen mit β-Naphtol (B. **38**, 1816). asym. α,β-**Naphtazin**, F. 283° (l. c.), ist zuerst aus Nitronaphtalin durch Glühen mit Kalk erhalten worden (*Naphtase*: Laurent 1840) und wurde daher lange Zeit für Azonaphtalin gehalten; es entsteht ferner aus α,β-Naphtylendiamin mit β-Naphtochinon; am leichtesten erhält man es durch Condensation von Nitroso-β-naphtylamin mit α-Naphtylamin (B. **29**, 2086), oder durch Verschmelzen von

β-Naphtylamin mit Aetzalkalien mit oder ohne Zusatz von Oxydationsmitteln (C. 1905 II, 1757). Durch oxydativen Abbau kann das sym. α,β-Naphtazin in α-Phenylnaphtochinoxalin, das asym. α,β-Naphtazin in β-Phenylnaphtochinoxalin (S. 959) übergeführt werden (B. **41**, 390). **Phenanthrophenazin** $C_{14}H_8:N_2:C_6H_4$, F. 217°, aus Phenanthrenchinon und o-Phenylendiamin. **Acenaphtenphenazin** $C_{12}H_6:N_2:C_6H_4$, F. 234°, aus Acenaphtenchinon und o-Phenylendiamin (C. 1899 II, 338).

Anthrazin $C_{14}H_8\left\{\begin{matrix}[1]N[1]\\ [2]N[2]\end{matrix}\right\}C_{14}H_8$, braunrote Nadeln, F. ca. 390°, sublimirend, entsteht durch Verschmelzen von β-Anthramin mit Aetzalkalien (C. 1906 II, 725); man erhält es ferner aus dem

Indanthren, *Dihydroanthrachinonazin* durch Destillation mit Zinkstaub. Das Indanthren wird aus dem 2-Amidoanthrachinon (S. 679) durch Verschmelzen mit Aetzkali bei 250° dargestellt:

CO, CO, NH_2, CO, H_2N, CO ⟶ CO, CO, NH, CO, HN, CO

2-Amidoanthrachinon — Indanthren.

Die folgenden Bildungsweisen, die jedoch keine technische Bedeutung besitzen, beweisen seine Constitution: 1. durch Condensation von 1,2-Diamidoanthrachinon mit 1,2-Anthrachinon (S. 674) mit nachfolgender Oxydation und Reduction (C. 1906 II, 80); 2. aus 1-Amidoanthrachinon beim Erhitzen mit verdünnten Säuren unter Druck (C. 1907 II, 1133); 3. durch Condensation von 1-Amido-2-Brom(Chlor)anthrachinon mit sich selbst (C. 1905 I, 843). Das Indanthren bildet ein indigoblau gefärbtes, in allen organischen Lösungsmitteln sehr schwer lösliches Pulver; aus Chinolin krystallisirt es in kupferglänzenden Nadeln. Beim Erhitzen mit Benzoylchlorid liefert es eine Dibenzoylverbindung, rote Nadeln (B. **44**, 1732).

Durch Oxydation mit Chromsäure oder Salpetersäure geht das Indanthren in das gelbgrün gefärbte Anthrachinonazin $C_{14}H_6O_2(N_2)C_{14}H_6O_2$ über, das sehr leicht wieder das Dihydroazin zurückbildet. Diese gegenüber der Unbeständigkeit anderer Dihydrophenazine (S. 962) auffallende Stabilität des Dihydroanthrachinonazins findet eine Analogie in der Beständigkeit des Fluorubins (S. 959) u. a. m. Durch sehr energische Oxydation mit Chromsäure geht das Indanthren in das Dioxy-pyrazino-anthrachinon $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_2\left\langle\begin{matrix}N=C(OH)\\ N=C(OH)\end{matrix}\right.$ über (B. **44**, 1727).

Durch Hydrosulfit oder Zinkstaub wird Indanthren unter Aufnahme von 2 bez. 4 H-Atomen zu alkalilöslichen hydrochinonartigen Producten reducirt, die durch Oxydation an der Luft den unlöslichen Farbstoff regeneriren: hierauf beruht die Küpenfärbung mit Indanthren (S. 679) (B. **36**, 3410; **40**, 390).

Technisch wichtig sind eine Reihe von Halogensubstitutionsproducten des Indanthrens, die noch schwieriger wie das Indanthren selbst zu den ent[illegible]enden Azinen oxydirt werden (vgl. B. **43**, 1000).

Dem Indanthren in seinem Verhalten und seinen Bildungsweisen nahe verwandt ist der gelbe Farbstoff

Flavanthren (Constitution s. u.), das zwar nicht zu den p-Diazinen gehört, aber wegen seiner nahen Beziehungen zum Indanthren an dieser Stelle abgehandelt werden soll. Das Flavanthren wird ebenfalls aus 2-Amidoanthrachinon durch Kalischmelze bei höheren Temperaturen (350°), besser durch Kochen mit Antimonpentachlorid in Nitrobenzollösung gewonnen. Seine Constitution folgt aus seiner Synthese aus 2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl (S. 686). Dasselbe wird durch Oxydation in die entsprechende Dianthrachinonyldicarbonsäure übergeführt, deren Diamid mit Brom und Alkali 2,2'-Diamido-1,1'-dianthrachinonyl liefert, das sich spontan unter Abspaltung von $2H_2O$ zum Flavanthren condensirt (B. **40**, 1691; vgl. a. M. **32**, 447):

2-Amidoanthrachinon → Flavanthren ← 2,2'-Diamido-1,1'-dianthrachinonyl.

Das Flavanthren bildet ein gelbes, sehr schwer lösliches Pulver, das aus Chinolin in braungelben, glänzenden Nadeln krystallisirt. Durch Behandlung mit alkalischer Hydrosulfitlösung liefert es eine dunkelblaue Küpe, aus der Baumwolle in blauen Tönen angefärbt wird, die an der Luft durch Oxydation in ein sehr echtes Gelb übergehen. Durch energische Reduction mit HJ und Phosphor oder durch Erhitzen mit Zinkstaub geht das Flavanthren in das dem Anthrazin (s. o.) entsprechende sauerstofffreie Flavanthrin $C_{28}H_{16}N_2$, braune Nadeln, F. 390°, über (B. **41**, 2304, 2534).

n,n-Diaryldihydrophenazine entstehen durch Einwirkung von Säuren auf Diarylhydroxylamine:

$$CH_3C_6H_3\begin{matrix} \overset{C_6H_4CH_3}{\diagup NOH} & H\diagdown \\ \diagdown H & \underset{C_6H_4CH_3}{HON}\diagup \end{matrix}C_6H_3CH_3 \xrightarrow{-2H_2O} CH_3C_6H_3\begin{matrix} \overset{C_6H_4CH_3}{\diagup N \diagdown} \\ \diagdown \underset{C_6H_4CH_3}{N} \diagup \end{matrix}C_6H_3CH_3.$$

Auf der primären Bildung von Diarylhydroxylaminen beruht auch die Entstehung von Diaryldihydrophenazinen bei der Einwirkung conc. Säuren auf Tetraarylhydrazine (S. 151) und Tetraaryltetrazone (S. 167) (B. **41**, 3478, 3498; **45**, 496).

n,n-Diphenyldihydrophenazin, farblose Nadeln, F. 172–175°, entsteht neben Diphenylamin beim Kochen von Tetraphenylhydrazin in Toluollösung, wobei primär ein analoger Zerfall des Tetraphenylhydrazins zwischen den beiden N-Atomen anzunehmen ist, wie bei der spontanen Dissociation von Hexaphenylaethan in Triphenylmethyl (S. 599) (A. **381**, 202):

$$2(C_6H_5)_2N{-}N(C_6H_5)_2 \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix}\diagup N(C_6H_5)\diagdown \\ \diagdown N(C_6H_5)\diagup\end{matrix}C_6H_4 + 2(C_6H_5)_2NH.$$

Die farblose Auflösung von Diphenyldihydrophenazin in conc. SO_4H_2 färbt sich auf Zusatz von Oxydationsmitteln intensiv dunkelblau, unter

Bildung eines orthochinoïden Sulfats $C_6H_4\langle{}^{N}_{N}\rangle C_6H_4$ (am N: C_6H_5, OSO_3H; am N: C_6H_5, OSO_3H), das der Träger der bekannten Salpetersäurereaction mit Diphenylamin und Schwefelsäure ist. Das bei dieser Reaction durch Oxydation des Diphenylamins zunächst entstehende Tetraphenylhydrazin wird durch die Schwefelsäure in Diphenylamin und Diphenylhydroxylamin gespalten, das sich sofort zum Diphenyldihydrophenazin condensirt (s. o.) (A. **381**, 210).

Durch Eintritt von NH_2- und OH-Gruppen werden die Phenazine in Farbstoffe verwandelt. Neben den normalen Formeln kommen für diese Amido- und Oxyphenazine (Eurhodine und Eurhodole) *parachinoïde* Pseudoformen in Betracht (A. **290**, 260), z. B.:

$$\text{Eurhodin: } C_6H_4\langle{}^{N}_{N}\rangle C_6H_3NH_2 \text{ oder } C_6H_4\langle{}^{N}_{NH}\rangle C_6H_3{:}NH;$$

$$\text{Eurhodol: } C_6H_4\langle{}^{N}_{N}\rangle C_6H_3.OH \text{ oder } C_6H_4\langle{}^{N=}_{NH}\rangle C_6H_3{:}O.$$

Amidophenazine: a) Monamidophenazine, Eurhodine entstehen: 1. analog den Grundkörpern aus amidirten o-Diaminen mit Chinonen:

$$NH_2C_6H_3\langle{}^{NH_2}_{NH_2} + {}^{OC-CH=CH}_{OC\;——C_6H_4} \rightarrow NH_2C_6H_3\langle{}^{N-C-CH=CH}_{N-C\;——C_6H_4}$$

Triamidobenzol — β-Naphtochinon — Amidophenonaphtazin.

2. Durch Einwirkung von aromatischen Monaminen auf o-Amidoazo-Verbindungen:

$$C_7H_6\langle{}^{N:NC_7H_7}_{NH_2} + C_{10}H_7NH_2 \rightarrow C_7H_6\langle{}^{N}_{N}\rangle C_{10}H_5NH_2 (+ C_7H_7NH_2 + H_2).$$

3. Durch Condensation von Chinondichloriminen oder p-Nitrosodimethylanilin mit Monaminen, in denen die p-Stellung besetzt ist (ist diese frei, so entstehen Indamine S. 234):

$$(CH_3)_2NC_6H_3\langle{}^{NO}_{H} + {}^{H}_{NH_2}\rangle C_{10}H_6 \longrightarrow (CH_3)_2NC_6H_3\langle{}^{N}_{N}\rangle C_{10}H_6.$$

Die Eurhodine sind schwache Basen, ihre Salze sind scharlachrot. Die rote Lösung in conc. SO_4H_2 wird beim Verdünnen schwarz, grün, schliesslich wieder rot, eine Erscheinung, die auf allmählicher Dissociation mehrbasischer nur bei Gegenwart conc. Säuren beständiger Salze beruht. Die aetherischen Lösungen fluoresciren gelbgrün. Beim Erhitzen mit Säuren geben die Eurhodine Oxyphenazine (s. u.).

Amidophenazin $C_6H_4N_2C_6H_3NH_2$, F. 265°, ist aus Diamidophenazin durch Erhitzen mit Zinkstaub erhalten worden, und entsteht auch aus den Diamidodiphenylaminen $NH_2[2]C_6H_4NHC_6H_4[3]NH_2$ oder $(NH_2)_2[2,4]C_6H_3NHC_6H_5$ durch Oxydation (B. **29**, 1874), sowie durch Condensation von o-Nitranilin mit Anilin und Chlorzink (B. **43**, 2186).

Amidonaphtophenazin $C_{10}H_6N_2C_6H_3NH_2$, F. 267°, aus Chrysoïdin und β-Naphtol, sowie aus β-Naphtylamin und Chinondichlorimin (B. **38**, 1844).

b. Unsym. Diamidophenazine entstehen durch Oxydation von o-Diaminen (neben Oxyaminophenazinen B. **36**, 4026).

$$C_6H_4\langle{}^{NH_2}_{NH_2} + C_6H_4\langle{}^{NH_2}_{NH_2} \xrightarrow{O} C_6H_4\langle{}^{N}_{N}\rangle C_6H_2\langle{}^{NH_2}_{NH_2} \text{ as-Diamidophenazin.}$$

Oxydirt man dialkylirte o-Diamine, so entstehen parachinoïde Azoniumsalze (B. **37**, 552):

$$2C_6H_4\langle{}^{NHCH_3}_{NHCH_3} \xrightarrow[HCl]{2O} C_6H_4\langle{}^{N(CH_3)}_{N(CH_3)Cl}\rangle C_6H_2\langle{}^{NCH_3}_{NHCH_3}.$$

c. Sym. Diamidophenazine, Toluylenrotgruppe: Sym. Diamidophenazine erhält man durch Oxydation von amidirten Indaminen (S. 234):

$$NH{:}C_6H_3\langle{}^{NH_2}_{N}\rangle C_6H_4NH_2 \xrightarrow{O} NH_2C_6H_3\langle{}^{N}_{N}\rangle C_6H_3NH_2 \quad \text{sym. Diamidophenazin.}$$

Statt des fertigen Indamins kann man auch das Gemisch eines p-Diamins mit einem m-Diamin oxydiren oder Chinonchlorimine auf ein m-Diamin einwirken lassen. So entsteht: **Toluylenrot, Dimethyldiamidotoluphenazin** $NH_2C_7H_5N_2C_6H_3N(CH_3)_2$ durch Oxydation von p-Amidodimethylanilin mit m-Toluylendiamin (S. 116), wobei als Zwischenproduct Toluylenblau (S. 234) auftritt. Toluylenrot bildet orangerote Nadeln, färbt Seide und tannirte Baumwolle scharlachrot; es ist unter dem Namen *Neutralrot* im Handel. Die einsäurigen Salze sind rot, die 2- und 3-säurigen, nur bei Gegenwart conc. Säuren beständigen Salze blau bis grün gefärbt. Durch Entamidirung bildet es Dimethylamidotoluphenazin.

Oxyphenazine, *Eurhodole* bilden sich 1. aus den Amidophenazinen durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 180°; 2. synthetisch durch Condensation von o-Diaminen mit hydroxylirten o-Chinonen. Die Eurhodole gleichen in Farbe und Fluorescenz den Eurhodinen.

α-**Oxynaphtophenazin** $HOC_{10}H_5N_2C_6H_4$ aus Amidonaphtophenazin oder durch Condensation von Oxy-β-naphtochinon mit o-Phenylendiamin erhalten, bildet zwei isomere Methylaether, einen Sauerstoff- und einen Stickstoffaether, die den beiden oben (S. 965) angeführten Eurhodolformen entsprechen (B. **24**, 2167).

Aehnlich wie die Monoxy- werden auch Di- und Polyoxyphenazine gewonnen. Durch Condensation von o-Phenylendiamin mit Dioxydiketotetrahydronaphtalin (S. 643), entsteht: **Naphtophenazinoxyd** $C_6H_4N_2C_{10}H_6)O$, eine aethylenoxydartige Verbindung, die durch Salzsäure umgelagert wird in **β-Oxynaphtophenazin** $C_6H_4N_2C_{10}H_5OH$, F. 198° (B. **26**, 617; A. **286**, 61).

Azoniumverbindungen: Diese Verbindungen sind von Wichtigkeit, da sie als die Stammsubstanzen der Farbstoffe der Indulin- und Safraninreihe zu betrachten sind, aus denen sie durch Diazotiren in stark saurer Lösung gewonnen wurden (s. u.) und in die sie durch Behandlung mit Ammoniak oder Alkalien meist wieder zurückzuführen sind. Diese Substituirbarkeit, die sich ausser auf OH-, NH_2- und Aminreste auch noch auf andere Radicale, wie z. B. den Rest des Desoxybenzoïns $C_6H_5COCH(C_6H_5)$ (B. **31**, 3073) erstreckt, haben die Azoniumverbindungen mit den *Azoxonium-* und *Azthionium*-verbindungen (S. 937, 941) gemeinsam; auch findet sie sich in einem gewissen Grade bei allen Chinonen und chinoïden Substanzen (vgl. S. 233). Im Hinblick hierauf lassen sich gewisse Gesetzmässigkeiten bei der Substitution asym. Azoniumverbindungen besser durch sog. *orthochinoïde* Formeln wie

$$C_{10}H_6\langle{}^{N-}_{N(OH)(C_6H_5)}\rangle C_6H_4, \qquad C_{14}H_8\langle{}^{N-}_{N(OH)(C_6H_5)}\rangle C_6H_4$$

erklären (B. **33**, 395).

Ueber die synthetischen Bildungsweisen von Phenazoniumverbindungen vgl. S. 961. Die Phenazoniumsalze sind meist mittelst ihrer Eisenchloriddoppelsalze isolirt worden: **Aethylphenazoniumjodid** $C_6H_4(N_2.C_2H_5J)C_6H_4$

und **Methylnaphtophenazoniumjodid** $C_{10}H_6(N_2CH_3.J)C_{10}H_6$ entstehen aus den entsprechenden Azinen mit Jodalkylen (B. **30**, 391). **Phenylphenazoniumchlorid** aus Aposafraninchlorid durch Entamidiren. Eisenchloriddoppelsalz $C_6H_4(N_2C_6H_5.Cl)C_6H_4.FeCl_3$, F. 186°, giebt durch Reduction mit Zinnchlorür n-**Phenyldihydrophenazin** $C_6H_4\langle{}^{N(C_6H_5)}_{NH}\rangle C_6H_4$, F. 143°, das eigentliche Analogon des Phenoxazins und Thiodiphenylamins (A. **322**, 69). **Phenylnaphtophenazoniumchlorid** $C_{10}H_6(N_2C_6H_5.Cl)C_6H_4$, aus Rosindulin und Isorosindulin (S. 969). Ein isomeres **Isophenylnaphtophenazoniumchlorid**, ist aus ψ-Rosindulin (S. 969), sowie durch Condensation von β-Naphtochinon mit Phenyl-α-phenylendiamin erhalten worden (B. **29**, 2316, 2967; **30**, 2629). **Phenyldinaphtazoniumchlorid** $C_{10}H_6(N_2C_6H_5.Cl)C_{10}H_6$, aus Naphtindulin (B. **32**, 939). **Phenylphenanthrophenazoniumchlorid**, *Flavindulin* $C_{14}H_8(N_2C_6H_5Cl)C_6H_4$ aus Phenanthrenchinon und o-Amidodiphenylamin (A. **292**, 266; C. 1898 II, 691; 1900 II, 117 u. a. m.). Ueber die Einwirkungsproducte magnesiumorganischer Verbindungen auf Flavindulin s. B. **42**, 1104. **Phenylacenaphtophenazoniumnitrat** $C_{12}H_6(N_2C_6H_5NO_3)C_6H_4$, aus Acenaphtenchinon und o-Amidodiphenylamin (B. **43**, 441).

Induline, Indone und Safranine: Diese Farbstoffe haben zu den Phenazinen bez. Phenazoniumsalzen ähnliche Beziehung, wie die Oxazime und Oxazone (S. 937) zum Phenoxazin bez. den Phenazoxoniumsalzen und die Thiazime und Thiazone zum Thiodiphenylamin bez. den Phenazthioniumsalzen (S. 941). Sie enthalten statt des Ring-Sauerstoffatoms und Ring-Schwefelatoms dieser Verbindungen eine NR-Gruppe. Die Indulinsalze können mittelst ihrer Diazoverbindungen durch Entamidiren in *Azoniumsalze* übergeführt werden (vgl. S. 966) und sind demnach als amidirte Azoniumsalze aufzufassen; die entsprechenden Azoniumhydrate gehen jedoch leicht unter H_2O-Abspaltung in Imine über, die im Gegensatz zu den Azoniumverbindungen Nichtelektrolyte sind (B. **29**, 2316, 2752, 2771; **33**, 311). Diese Imine sind isomer oder desmotrop mit den Parachinonformeln der Indulinbasen; diesen Formeln zufolge sind die Induline, Indone u. s. w.: Chinoanile, Indamine und Indophenole, in denen die beiden aromatischen Kerne noch durch die Gruppe NR mit einander verknüpft sind:

$$NH_2C_6H_3\langle{}^{N}_{NRCl}\rangle C_6H_4 \qquad NH.C_6H_3\langle{}^{N}_{NR}\rangle C_6H_4 \quad \text{od.} \quad NH{:}C_6H_3\langle{}^{N}_{NR}\rangle C_6H_4$$

Indulinchlorid — Indulinbase

$$HOC_6H_3\langle{}^{N}_{NRCl}\rangle C_6H_4 \qquad O.C_6H_3\langle{}^{N}_{NR}\rangle C_6H_4 \quad \text{od.} \quad O{:}C_6H_3\langle{}^{N}_{NR}\rangle C_6H_4$$

Indonchlorid — Indon

Der Kürze halber sind im folgenden meist die parachinoïden Basenformeln verwendet, die im Hinblick auf die obige Auseinandersetzung zu verstehen sind. Das Radikal (R) kann eine Alkyl- oder eine Alphylgruppe sein. Von technischer Bedeutung sind vorwiegend die phenylirten Derivate (A. **286**, 187; B. **28**, 1579).

Induline entstehen allgemein 1. durch Erhitzen von p-Amidoazokörpern mit Monaminen bei Gegenwart von etwas Mineralsäure:

$$NH_2[4]C_6H_4N{:}NC_6H_5 + C_6H_5NH_2 \longrightarrow NH{:}C_6H_3\langle{}^{N}_{N(C_6H_5)}\rangle C_6H_4.$$

Als Zwischen- und Nebenproducte treten dabei p-Chinondiiminderivate auf, wie Chinondianil, Anilidochinondianil, Dianilidochinondianil oder **Azophenin** (S. 233) u. a., die als die eigentlichen Generatoren der Induline zu betrachten sind (B. **25**, 2731; C. 1902 II, 902). Mit dieser Reaction verwandt ist daher die Bildung von Napht-indulinen und -indonen (*Isoros-indulinen* und *-indonen*) aus Chinondichlorimin, p-Nitrosoanilinen und p-Nitrosophenolen mit Alkyl- oder Aryl-β-naphtylaminen (B. **29**, 2753; **34**, 940):

$$\begin{matrix} ClN{:}C_6H_4{:}NCl + \\ C_6H_5NHC_{10}H_7 \end{matrix} \longrightarrow HN{:}C_6H_3\left<\begin{matrix} N\text{——} \\ N(C_6H_5) \end{matrix}\right>C_{10}H_6$$

$$\begin{matrix} HOC_6H_4NO + \\ C_6H_5NHC_{10}H_7 \end{matrix} \longrightarrow O{:}C_6H_3\left<\begin{matrix} N\text{——} \\ N(C_6H_5) \end{matrix}\right>C_{10}H_6.$$

2. Induline und Indone entstehen durch Condensation von Oxychinonen und Amidochinonen mit phenylirten o-Diaminen (B. **28**, 1714; A. **290**, 262):

$$\begin{matrix} O \\ HO \end{matrix}\!\!>C_6H_2\left<\begin{matrix} OH \\ O \end{matrix}\right. + \begin{matrix} (C_6H_5)NH \\ H_2N \end{matrix}\!\!>C_6H_4 \longrightarrow \begin{matrix} O \\ HO \end{matrix}\!\!>C_6H_2\left<\begin{matrix} N(C_6H_5) \\ N\text{——} \end{matrix}\right>C_6H_4;$$

$$AcNHC_{10}H_5\left<\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right. + \begin{matrix} C_6H_5NH \\ H_2N \end{matrix}\!\!>C_6H_4 \longrightarrow AcN{:}C_{10}H_5\left<\begin{matrix} N(C_6H_5) \\ N\text{——} \end{matrix}\right>C_6H_4.$$

Indone entstehen auch aus den Indulinen beim Erhitzen mit starken Mineralsäuren oder verdünnten Laugen.

Die Induline gehören zu den am längsten bekannten Anilinfarbstoffen (Caro und Dale 1865, Griess und Martius 1866); ihre Constitution ist durch eine Reihe von Arbeiten von O. Fischer und Hepp, Kehrmann, Nietzki, Witt u. a. aufgeklärt worden (A. **272**, 306; **290**, 247; B. **29**, 1442, 2318, 2771).

Man teilt die Induline ein in:

1. **Benzolinduline**, $NH{:}C_6H_3(N_2C_6H_5)C_6H_4$, die vom Phenazin,
2. a) **Isorosinduline**, $NH{:}C_6H_3(N_2C_6H_5)C_{10}H_6$ } die vom Naphtophenazin,
   b) **Rosinduline**, $NH{:}C_{10}H_5(N_2C_6H_5)C_6H_4$ }
3. **Naphtinduline**, $NH{:}C_{10}N_5(N_2C_6H_5)C_{10}H_6$, die vom Naphtazin

abgeleitet sind, zu denen 4. noch die vom Phenanthrophenazin und -naphtazin abgeleiteten sog. **Flavinduline** (S. 967) kommen. Diesen ms-Phenylderivaten entsprechende ms-Alkylderivate sind ebenfalls auf verschiedenen Wegen dargestellt worden (vgl. B. **30**, 394 u. a.).

Als Abkömmlinge des Benzochinons haben die Benzolinduline und Isorosinduline einerseits, als Abkömmlinge des Naphtochinons die Rosinduline und Naphtinduline andrerseits unter sich grosse Aehnlichkeit. Die ersteren beiden Gruppen bilden violett bis blau gefärbte, schwer lösliche Salze; ihre Anwendung in der Kattundruckerei beruht auf ihrer Löslichkeit in Acetin (Acetindruck). Die Ros- und Naphtinduline haben stärker basischen Character, ihre Salze zeigen lebhaft rote Färbung und Fluorescenz, sowie beim Verdünnen stark saurer Lösungen einen ähnlichen Farbenwechsel wie die Safranine (s. d.). Durch Erwärmen mit Anilinen geben die Induline, ähnlich den Chinonen, leicht Anilidoderivate, ebenso die Indone beim Erwärmen mit Alkalien: Oxyindone. Ueber Einwirkung von Ammoniak auf die Induline s. Safranine.

Benzolindulin, Aposafranin $C_{18}H_{13}N_3$, entsteht durch Entamidiren von Phenosafranin (S. 970) oder Isophenosafranin (S. 970; A. **322**, 69) und liefert durch weiteres Entamidiren Phenylphenazoniumsalz, das durch Behandlung mit Ammoniak wieder Aposafranin bildet. Beim Erwärmen mit Anilin bildet Aposafranin **Anilidoaposafranin** (B. **28**, 1709; **29**, 2967). Das Benzolindulin entsteht auch aus p-Amidoazobenzol und Anilin neben verschiedenen anderen

Indulinderivaten (vgl. B. **33**, 1498; C. 1902 II, 902; 1907 II, 257 u. a. O.). Erhitzt man das p-Amidoazobenzol mit p-Phenylendiamin, so entsteht ein Gemenge amidirter Induline, das unter dem Namen Paraphenylenblau, einen geschätzten Baumwollfarbstoff bildet (vgl. A. **286**, 195).

Isorosindulin $C_{10}H_6(N_2C_6H_5)C_6H_3NH$, aus Chinondichlorimin und Phenyl-β-naphtylamin, giebt durch Entamidiren Phenylnaphtophenazoniumsalze (B. **29**, 2753). Die Dimethylverbindung des Isorosindulins entsteht aus p-Nitrosodimethylanilin mit Anilin und α-Naphtylamin; ein Anilidoderivat dieser Verbindung ist das Basler Blau (A. **272**, 311).

Rosindulin $NHC_{10}H_5(N_2C_6H_5)C_6H_4$, F. 199°, entsteht aus Benzolazo-α-naphtylamin mit Anilin, aus o-Oxy-α-naphtochinonimin mit o-Amidodiphenylamin, sowie aus 4-Acetamido-o-naphtochinon mit Phenyl-o-phenylendiamin neben einem isomeren **ψ-Rosindulin**, das durch die Stellung der NC_6H_5-Gruppe zum Naphtalinkern von dem ersteren unterschieden ist (B. **24**, 2167; A. **290**, 262). Durch Entamidiren wird das Rosindulin ebenso wie das Isorosindulin in Phenylnaphtophenazoniumsalze übergeführt, die durch Behandlung mit Ammoniak Rosindulin regeneriren. Neben den genannten sind noch eine ganze Reihe isomerer Rosinduline nach verschiedenen Methoden erhalten worden (vgl. B. **31**, 3097; **32**, 2627; **33**, 1543 u. a. O.). **Phenylrosindulin**, F. 235°; seine Disulfosäure ist das Azocarmin (D. R. P. 45370).

Naphtindulin $NHC_{10}H_5(N_2C_6H_5)C_{10}H_6$, F. 250°, wird aus Benzolazo-α-naphtylamin mit Naphtylamin und Anilin gewonnen (A. **262**, 262; **272**, 311); sein Anilidoderivat ist das Naphtylviolett; das Anilidoderivat des Phenylnaphtindulins, das Naphtylblau, entsteht u. a. durch innere Condensation von Benzolazo-α-naphtylphenylamin.

Indone (A. **286**, 242): Durch Behandlung mit PCl_5 geben die Indone Chlorphenazoniumchloride, es kommt daher neben der p-Chinonformel (S. 967) für diese Verbindungen noch eine *Phenolbetaïn*formel in Betracht (B. **33**, 1485; **41**, 12).

$$O{:}C_6H_3\left\langle {N \atop N(C_6H_5)} \right\rangle C_6H_4 \quad \text{oder} \quad O.C_6H_3\left\langle {N \atop N(C_6H_5)} \right\rangle C_6H_4 \xrightarrow{PCl_5} ClC_6H_3\left\langle {N \atop N(Cl)(C_6H_5)} \right\rangle C_6H_4.$$

Mit Dimethylsulfat vereinigen sich die Indone zu methylschwefelsauren Salzen von Methoxyphenazoniumhydroxyden (A. **322**, 73).

Aposafranon, *Benzolindon* $C_{18}H_{12}N_2O$, F. 242°, entsteht aus Aposafraninbromid mit Natronlauge (B. **33**, 1487), giebt mit PCl_5: Phenylchlorphenazoniumchlorid (s. o.), mit Hydroxylamin: Aminoaposafranon $C_{18}H_{11}N_2O(NH_2)$ (B. **38**, 3435). **Rosindon** $OC_{10}H_5(N_2C_6H_5)C_6H_4$, F. 259°, findet in Form seiner Sulfosäure als ponceauroter Farbstoff technische Verwendung. Es liefert mit PCl_5: Phenylchlornaphtophenazoniumchlorid, das mit KSH: Thiorosindon giebt; mit Dimethylsulfat giebt Rosindon: 4-Methoxynaphtophenophenylazoniummethylsulfat $CH_3OC_{10}H_5(C_6H_5N_2.OSO_3CH_3)C_6H_4$. Ueber Oxydation von Rosindon mit CrO_3 zu sog. Rosindonsäure siehe B. **36**, 3622. **Isorosindon** $C_{10}H_6(N_2C_6H_5)C_6H_3O$, F. 224°, entsteht auch aus Nitrosophenol und Phenyl-β-naphtylamin (B. **29**, 2755), giebt mit PCl_5 Phenylnaphtochlorphenazoniumchlorid (B. **33**, 1494), mit Hydroxylamin Aminoisorosindon (B. **40**, 3406). **Naphtindon** $C_{10}H_5O(N_2.C_6H_5)C_{10}H_6$, F. 295°, giebt mit PCl_5 Phenylchlornaphtazoniumchlorid (B. **33**, 1497).

Safranine: Die Safraninsalze sind als symmetrische Diamidoderivate der Azoniumsalze zu betrachten (B. **29**, 1442). Sie entstehen:

1. Durch Oxydation des Gemenges von einem Indamin und einem Monamin (vgl. B. **33**, 1212):

$$NH{:}C_6H_4{\left<\begin{matrix}N\\ \end{matrix}\right>}C_6H_4NH_2 + NH_2C_6H_5 \xrightarrow[HCl]{O} NH_2C_6H_3{\left<\begin{matrix}N\\ N(C_6H_5)Cl\end{matrix}\right>}C_6H_3.NH_2.$$

Phenylenblau — Phenosafraninchlorid.

2. Durch Oxydation eines Gemenges von m-Amidoderivaten des Diphenylamins mit p-Diaminen oder Chinondichloriminen (B. **28**, 1579; **29**, 1444):

$$\left.\begin{matrix} NH_2[3]C_6H_4\diagdown NH(C_6H_5) + NH_2C_6H_4[4]NHC_6H_5 \\ C_6H_5NH[3]C_6H_4\diagdown NH(C_6H_5) + NH_2C_6H_4[4]NH_2 \end{matrix}\right\} \xrightarrow[HCl]{O} NH_2.C_6H_3{\left<\begin{matrix}N\\ N(C_6H_5)Cl\end{matrix}\right>}C_6H_3.NH(C_6H_5)$$

Phenomauveïn.

3. Aus den Acetverbindungen von Indulinen durch Einwirkung von Ammoniak oder Aminen:

$$AcNHC_6H_3{\left<\begin{matrix}N\\ N(C_6H_5)Cl\end{matrix}\right>}C_6H_4 \xrightarrow{NH_3} AcNH.C_6H_3{\left<\begin{matrix}N\\ N(C_6H_5)Cl\end{matrix}\right>}C_6H_3NH_2.$$

Die Safranine bilden beständige meist rot gefärbte einsäurige Salze. Die Lösungen in conc. Schwefelsäure oder Salzsäure sind grün und werden beim Verdünnen blau, dann rot (Dissociation unbeständiger, mehrsäuriger Salze; vgl. Eurhodine S. 965), der umgekehrte Farbenwechsel erfolgt beim Säurezusatz zu verdünnten Salzlösungen. Characteristisch ist die Schwerlöslichkeit der Nitrate. Die alkoholischen Lösungen der Safranine zeigen starke gelbrote Fluorescenz. Im Gegensatz zu den Indulinazoniumbasen (S. 967) sind die freien Azoniumbasen der Safraninreihe in wässerigen Lösungen beständig (B. **33**, 315). Durch Reduction der Safranine entstehen Leukobasen, die bei Gegenwart von Alkali sehr schnell die Farbstoffe regeneriren.

Phenosafraninchlorid $C_{18}H_{15}N_4Cl$, grünglänzende Blättchen oder stahlblaue Nadeln, bildet beim Kochen mit Baryt: Safranol (S. 971). Durch Kochen seiner Monodiazoverbindung mit Alkohol entsteht: Aposafraninchlorid (S. 968), dessen Acetylderivat durch Behandlung mit Ammoniak wieder ein acetylirtes Phenosafranin liefert (B. **30**, 1565). **as-Dimethyl-** und **Diaethylphenosafranin** (B. **28**, 1356) werden aus Dimethyl- und Diaethyl-p-phenylendiamin mit 2 Mol. Anilin gewonnen. Das Dimethylphenosafranin liegt dem Farbstoff Fuchsia zu Grunde; ein Homologes desselben ist das Giroflé des Handels. **n-Tetraaethylphenosafranin** ist der violette Farbstoff Amethyst.

Isophenosafranin $(NH_2)_2C_6H_2(N_2C_6H_5Cl)C_6H_4$ wird aus dem durch Condensation von Pikrinsäure mit o-Amidodiphenylamin hergestellten Dinitrophendihydrophenazin in analoger Weise wie die entsprechenden Verbindungen der Oxazin- und Thiazinreihe (S. 934 und 939) erhalten (B. **32**, 2608, 3155).

Tolusafranin $C_{18}H_{13}(CH_3)_2N_4Cl$ bildet den Hauptbestandteil des gewöhnlichen Safranins, das in der Baumwoll- und Seidenfärberei zum Hervorbringen scharlachroter und rosenroter Töne dient. Es wird erhalten aus p-Toluylendiamin (s. o.) mit 1 Mol. o-Toluidin und 1 Mol. Anilin, in der Technik aus dem Anilinöl für Safranin (S. 88), das durch Diazotirung zum Teil in p-Amidoazotoluol übergeführt und dann durch Reduction in p-Toluylendiamin und o-Toluidin zerlegt wird.

Naphtophenosafraninchlorid $NH_2C_{10}H_5(N_2C_6H_5.Cl)C_6H_3NH_2$; sein Acetylderivat entsteht aus Acetyl-Isorosindulin mit Ammoniak (B. **30**, 1566).

Den Safraninen steht seiner Bildungsweise nach sehr nahe der Farbstoff **Indazin** $C_6H_5NHC_6H_3(N_2ClC_6H_5)C_6H_3N(CH_3)_2$, F. 218°, der aus Diphenyl-m-phenylendiamin mit Nitrosodimethylanilin entsteht. Der analog aus Nitrosoanilin mit Diphenyl m-phenylendiamin oder aus m- und p-Amidodiphenylamin (s. o.) entstehende nicht methylirte Grundkörper des Indazins ist mit **Phenomauveïn** identisch, das in naher Beziehung steht zum **Mauveïn** (Perkin 1856), dem ersten technisch dargestellten Anilinfarbstoff. Das Mauveïn wurde durch Oxydation toluidinhaltigen Anilins mit Bichromat oder PbO_2 erhalten. Den Safraninen schliesst sich ferner das **Magdalarot** an (Hofmann, B. **2**, 412), das aus Amidoazonaphtalin mit α-Naphtylaminchlorhydrat entsteht und wahrscheinlich folgende Constitution hat:

$$NH_2C_{10}H_5\langle{}^{N-}_{N(C_{10}H_7)Cl}\rangle C_{10}H_5NH_2$$ (B. **26**, 2235; **30**, 1567).

Safraninone und **Safranole** sind als sym. Amido- und Oxyderivate der Indone zu betrachten; sie entstehen ähnlich den Safraninen aus m-Oxydiphenylaminen mit Nitrosodimethylanilin oder Nitrosophenol (B. **28**, 270, 503, 1354, 1578). **Safraninon** $C_{18}H_{13}N_3O$ und **Safranol** $C_{18}H_{12}N_2O_2$ werden auch durch Kochen von Phenosafranin mit Barytwasser oder Kali gewonnen (B. **30**, 399). Mit PCl_5 giebt Safranol: Dichlorphenazoniumchlorid $ClC_6H_3(N_2.ClC_6H_5)C_6H_3Cl$ (B. **31**, 301).

Fluorindine: Der einfachste Vertreter dieser Farbstoffklasse, das Fluorindin, entspricht dem Triphendioxazin (S. 939):

$$C_6H_4\langle{}^{N}_{O}\rangle C_6H_2\langle{}^{O}_{N}\rangle C_6H_4, \qquad C_6H_4\langle{}^{N=}_{NH}\rangle C_6H_2\langle{}^{NH}_{N}\rangle C_6H_4.$$

Triphendioxazin — Fluorindin.

Wie dieses durch Oxydation von o-Amidophenolen, so entstehen die Fluorindine durch Oxydation oder Erhitzen der Salze von o-Diaminen, wobei als Zwischenproducte as-Diamidophenazine (S. 965) auftreten:

$$C_6H_4\langle{}^{N}_{N}\rangle C_6H_2\begin{cases}[1]NH_2\\ [2]NH_2\end{cases} + \begin{matrix}H_2N[1]\\ H_2N[2]\end{matrix}\Big\} C_6H_4 \rightarrow C_6H_4\langle{}^{N}_{NH}\rangle C_6H_2\langle{}^{NH}_{N}\rangle C_6H_4$$

as-Diamidophenazin — o-Phenylendiamin — Fluorindin.

Die Fluorindine bilden meist grünglänzende, unzersetzt sublimirende, sehr schwer lösliche Krystalle, deren Lösungen prachtvolle, ziegelrote Fluorescenz zeigen.

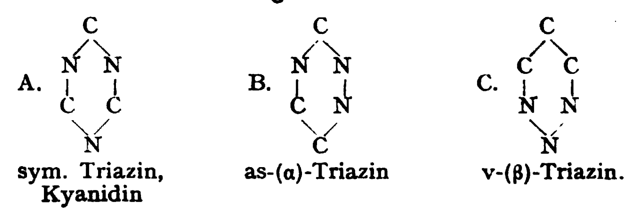
Methylfluorindin $C_6H_4(N_2H)C_6H_2(N_2.CH_3)C_6H_4$ entsteht aus HCl-Diamidophenazin mit Methyl-o-phenylendiamin (B. **28**, 395). **Phenylfluorindin** $C_6H_4N_2HC_6H_2N_2(C_6H_5)C_6H_4$ ist durch Condensation von Aposafraninchlorid (S. 968) mit o-Phenylendiamin gewonnen worden (B. **29**, 367). **Diphenylfluorindin** $C_6H_4(N_2C_6H_5)C_6H_2(N_2.C_6H_5)C_6H_4$ entsteht aus Azophenin (S. 233) durch Oxydation, sowie aus Phenylindulin (s. o.) durch Sublimation u. a. m. (B. **28**, 293). Ueber **Phenanthrophenofluorindin** aus o-Diamidoflavindulin s. B. **33**, 405.

Ein gemischtes Oxazin-Phenazin ist das **Triphenazinoxazin**, das aus as-Dioxyphenazin mit o-Amidophenol oder aus Amidophenoxazon mit o-Phenylendiamin entsteht (B. **28**, 299; **31**, 499; **34**, 2272; **35**, 2816):

$$C_6H_4\langle{}^{O}_{N}\rangle C_6H_2\langle{}^{O}_{NH_2} + {}^{NH_2}_{NH_2}\rangle C_6H_4 \rightarrow C_6H_4\langle{}^{O}_{N}\rangle C_6H_2\langle{}^{N-}_{NH}\rangle C_6H_4.$$

4. Triazine.

Es sind Derivate aller drei möglichen metameren Triazine bekannt:



sym. Triazin, Kyanidin — as-(α)-Triazin — v-(β)-Triazin.

A. **Sym. Triazine, Kyanidine:** Der Formel des symmetrischen Triazins entspricht der hypothetische *Tricyanwasserstoff*, auf den man gewisse Metallcyanwasserstoffsäuren zurückführt. Derivate dieses Triazins sind ferner eine Reihe polymerer Cyanverbindungen, wie Cyanursäure, Sulfocyanursäure, Cyanurchlorid, Melamin, Isomelamin u. a., die bereits früher abgehandelt wurden (vgl. Bd. I).

Alkyl- und Phenylderivate des sym. Triazins oder Kyanidins erhält man:

1. durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemenge von Benzonitril mit Benzoylchlorid oder Fettsäurechloriden; bei Anwendung von Benzoylchlorid verläuft die Reaction, am besten unter Zusatz von Chlorammonium, wahrscheinlich folgendermassen (B. **25**, 2263):

$$2C_6H_5CN + C_6H_5COCl \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5CCl & & OCC_6H_5 \\ \| & & | \\ N\text{—}C(C_6H_5){=}N & & \end{matrix} \xrightarrow{NH_3} \begin{matrix} C_6H_5C & N & CC_6H_5 \\ \| & & | \\ N\text{—}C(C_6H_5){=}N & & \end{matrix}$$

2. Durch Einwirkung von Fettsäureanhydriden auf aromatische Carbonsäureamidine (B. **25**, 1624; **34**, 1989):

$$\begin{matrix} C_6H_5C\text{—}NH_2 \\ \| \\ NH + NH_2C(C_6H_5){=}NH \end{matrix} \xrightarrow{O(COCH_3)_2} \begin{matrix} C_6H_5C & N{=\!=}CCH_3 \\ \| & | \\ N\text{—}C(C_6H_5){=}N & \end{matrix};$$

wie Fettsäureanhydride wirkt auch Kohlenoxychlorid unter Bildung von Oxykyanidinen (B. **25**, 1424).

Die Kyanidine sind schwache einsäurige Basen und können mehr oder weniger leicht in NH_3 und Carbonsäuren gespalten werden.

Diphenylmethylkyanidin $C_3(C_6H_5)_2(CH_3)N_3$, F. 110°, aus Benzamidin und Acetanhydrid, liefert durch Oxydation Diphenylkyanidincarbonsäure, die unter Verlust von CO_2 leicht in **Diphenylkyanidin** $C_3(C_6H_5)_2N_3H$, F. 75°, übergeht (B. **23**, 2382). **Triphenylkyanidin, Kyaphenin** $C_3(C_6H_5)_3N_3$ ist zuerst aus Benzoylchlorid und Kaliumcyanat (Cloëz, 1859) erhalten worden. Es entsteht ferner durch Polymerisation von Benzonitril mit conc. SO_4H_2, aus Benzonitril, Benzoylchlorid und $AlCl_3$ (s. o.), sowie durch Einwirkung von Na auf ein Gemenge von Cyanurchlorid und Brombenzol (*Constitutionsbeweis*; vgl. auch B. **36**, 3193); Einwirkung von Natrium auf Benzonitril vgl. B. **29**, R. 1124. Durch nascirenden Wasserstoff wird es in NH_3 und Lophin (S. 796) gespalten; vgl. den ähnlichen Uebergang von **Cyanurtriaethyl**, *Triaethylkyanidin* in Triaethylglyoxalin (B. **28**, R. 66). **Perchlortrimethylkyanidin** $C_3(CCl_3)_3N_3$, F. 96°, entsteht durch Polymerisation von Trichloracetonitril. **Hexachlortriaethylkyanidin** $C_3(CCl_2.CH_3)_3N_3$, F. 74°, aus Propionitril mit Chlor entstehend, giebt mit KSH Trithioacetylkyanidin $C_3(CS.CH_3)_3N_3$ (J. pr. Ch. [2] **57**, 357).

Diphenyloxykyanidin $C_3(C_6H_5)_2(OH)N_3$, F. 289°, aus Benzenylamidin mit $COCl_2$ (vgl. B. **23**, 163), bildet ein gut krystallisirendes Natriumsalz. Mit PCl_5 liefert es Diphenylchlorkyanidin, F. 139°, das sich wie ein Säurechlorid verhält, z. B. mit NH_3 leicht in Diphenylamidokyanidin, F. 172°, übergeht. **Methyldioxykyanidin** $C_3(CH_3)(OH)_2N_3$ aus Acetylurethan und Harnstoff (A. **288**, 318; C. 1897 II, 897).

Amidokyanidin, *Amidocyanurwasserstoff* $C_3H_2(NH_2)N_3$ und **Diamidokyanidin**, *Diamidocyanurwasserstoff* $C_3H(NH)_2N_3$, F. 325°, entstehen aus Cyanuramindichlorid und Cyanurdiaminmonochlorid durch Reduction. Das Diamidokyanidin ist identisch mit dem **Formoguanamin** (B. **32**, 1219; vgl. a. Bd. I). Guanamine entstehen allgemein durch Erhitzen von fettsauren Guanidinsalzen, oder von Biguanid mit Fettsäuren:

$$\begin{matrix} NH_2C-NH_2 \\ \| \\ N-C(NH_2)=NH \end{matrix} + HCOOH \longrightarrow \begin{matrix} NH_2C \quad N \quad CH \\ \| \qquad\qquad | \\ N-C(NH_2)=N \end{matrix}$$

Biguanid — Diamidokyanidin, Formoguanamin.

Aehnlich entsteht **Piperylamidokyanidin** $C_3(NC_5H_{10})(NH_2)HN_3$, F. 194°, aus Piperylbiguanid durch Erhitzen mit Ameisensäure, oder mit Chloroform und Kali schon bei 0° (B. **25**, 525).

Ein **Trioxykyanidin** ist die normale Cyanursäure, **Trichlorkyanidin** das Cyanurchlorid (s. Bd. I), **Triamidokyanidin** das Melamin, **Oxydiamido-** und **Dioxyamidokyanidin** das Ammelid und Ammelin (s. Bd. I).

Behandelt man Cyanurchlorid mit Methyl- oder Aethylalkohol und Zinkstaub, so entsteht: **Dimethoxy-** und **Diaethoxychlorkyanidin** $C_3(OR)_2ClN_3$, F. 81° und F. 44°, Kp.$_{18}$ 144°. Dimethoxychlorkyanidin giebt mit KSH: **Dimethoxythiokyanidin**, das durch Salzsäure zu **Dioxythiokyanidin**, *Monothiocyanursäure* $C_3(OH)_2(SH)N_3$, F. 316° u. Z., verseift wird (B. **36**, 3191).

Die Isocyanursäure und ihre Abkömmlinge sind als Derivate eines Triketohexahydrokyanidins zu betrachten.

B. as-(α)-**Triazine**: Von dem einfachen Ring sind nur wenige Abkömmlinge bekannt: **1,2-Diphenyl-3-oxy-α-triazin** $C_3(C_6H_5)_2(OH)N_3$, F. 218°, entsteht durch Condensation von Benzil (S. 590) mit Semicarbazidchlorhydrat in Eisessig (A. **339**, 243):

$$\begin{matrix} C_6H_5CO \\ | \\ C_6H_5CO \end{matrix} + \begin{matrix} H_2N-CO \\ | \\ H_2N-NH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5C=N-C(OH) \\ | \qquad\quad \| \\ C_6H_5C=N-N \end{matrix} .$$

Aehnlich wird 1,2-**Diphenyl-3-amido-α-triazin** $C_3(C_6H_5)_2(NH_2)N_3$, F. 175°, aus Benzil und Amidoguanidinnitrat gewonnen (A. **302**, 309). Einige andere as-Triazine leiten sich von dem Phenacylazocyanid $C_6H_5COCH_2N{:}NCN$ (S. 360) ab, dessen Amid, Amidchlorid und Thiamid durch H_2O-Abspaltung übergehen in: **Phenyloxy-**, **Phenylchlor-** und **Phenylthio-α-triazin**, F. 234°, F. 123° und F. 200° (B. **36**, 4126):

$$\begin{matrix} C_6H_5CO-CH_2-N \\ H_2N-CO-N \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5C=CH-N \\ N=C(OH).N \end{matrix} .$$

n-Phenyl- und n-Phenyl-n-alkylketotetrahydro-α-triazine werden durch Erhitzen des as-Phenylhydrazidoessigesters (S. 158) mit Formamid und substituirten Formamiden gewonnen (B. **28**, 1228):

$$\begin{matrix} COOR + RHNCHO \\ | \\ CH_2-N(C_6H_5)-NH_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CO-NR-CH \\ | \qquad\quad \| \\ CH_2-N(C_6H_5)-N \end{matrix} .$$

n-Diphenylketotetrahydrotriazin, F. 205°, entsteht so mit Formanilid; ein isomeres **n-Diphenylketotetrahydrotriazin** $\begin{matrix} CH_2-N(C_6H_5)-CH \\ \dot{C}O\ -N(C_6H_5)-\dot{N} \end{matrix}$, F. 174°, wurde aus Anilidoessigsäurephenylhydrazid $C_6H_5NHCH_2CON(C_6H_5)NH_2$ (S. 159) mit wasserfreier Ameisensäure erhalten (B. **26**, 2616). **n-Diphenyldiketohexahydro-α-triazin**, F. 258°, entsteht aus as-Phenylhydrazidoacetanilid mit Phosgen (A. **301**, 69). **1-Methyl-2,3-diketohexahydro-α-triazin** $C_3(CH_3)O_2H_4N_3$, F. 214°, aus Semicarbazidopropionsäurenitril $NH_2CONH.NHCH(CH_3)CN$ mit conc. Salzsäure, wird durch Brom in das um 2H-Atome ärmere **Methyldioxy-α-triazin**, F. 209°, übergeführt (A. **303**, 76).

Zahlreicher sind die Derivate des Benzo- oder Phen-α-triazins: Sie entstehen 1. durch Reduction von sym-o-Nitrophenylacidylhydrazinen:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} NO_2\ COH \\ NH-\dot{N}H \end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix} N{=}CH \\ N{=}\dot{N} \end{matrix}\right. .$$

2. Durch Condensation von Formazylverbindungen (S. 165) beim Kochen mit starken Säuren (B. **25**, 3206, 3540; **26**, 2788):

$$\begin{matrix} C_6H_5N{=}N \\ C_6H_5NH-N \end{matrix}\!\!\gg CCOCH_3 \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix} N{=}N \\ N{=}\dot{C}COCH_3 \end{matrix}\right. (+\ C_6H_5NH_2).$$

Die Phen-α-triazine sind *gelb* gefärbte, krystallinische Verbindungen von alkaloïdartigem Geruch und schwacher Basicität.

Phentriazin $C_6H_4(CN_3H)$, F. 75°, Kp. 235—240°, wird aus o-Nitrophenylformylhydrazin durch Reduction, oder aus Formazylcarbonsäureester durch Anilin- und CO_2-Abspaltung gewonnen; **Phenmethyltriazin** $C_6H_4[CN_2(CH_3)]$, F. 89°, Kp. 250—255°, aus o-Nitrophenylacetylhydrazin; **Phentriazylmethylketon** $C_6H_4[CN_2(COCH_3)]$, F. 114°, aus Formazylmethylketon. **Amidophenanthrotriazin** $\begin{matrix} C_6H_4-C{=}N-N \\ \dot{C}_6H_4-\dot{C}{=}N-\dot{C}NH_2 \end{matrix}$, F. 262°, und **Oxyphenanthrotriazin**, F. 285° u. Zers., aus Phenanthrenchinon mit Amidoguanidinnitrat bez. Semicarbazidchlorhydrat (A. **302**, 310; B. **44**, 276).

Verwandt mit den Phen-α-triazinen sind die **Phenyldihydro-α-triazine**, die aus o-Amidoazoverbindungen mit Aldehyden entstehen, statt der zu erwartenden Alkylidenamidoverbindungen (B. **24**, 1002, R. 948; C. 1905 I, 1103):

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} NH_2 \\ N{=}NC_6H_5 \end{matrix}\right. + CH_2O \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix} N-CH_2 \\ N-\dot{N}C_6H_5 \end{matrix}\right. .$$

Die Phendihydro-α-triazine sind *farblose*, schwach basische, beständige Verbindungen, die ohne Zersetzung mit Salzsäure auf 150° erhitzt werden können.

Tolu-n-tolyl-α-dihydrotriazin $C_7H_6[CH_2N_3(C_7H_7)]$, F. 178°. **Amidophen-n,c-diphenyl-α-dihydrotriazin** $NH_2C_6H_3[CH(C_6H_5)_2N_3]$, F. 223°, aus Chrysoïdin und Benzaldehyd (B. **30**, 2595). **Naphto-n,c-diphenyl-α-dihydrotriazin** $C_{10}H_6[CHN_3(C_6H_5)_2]$, F. 193°, aus Benzolazo-β-naphtylamin mit Benzaldehyd. **Tolu-n-tolyldihydro-α-triazon** $C_7H_6\left\langle\begin{matrix} N-CO \\ N-\dot{N}C_7H_7 \end{matrix}\right.$, F. 168°, aus o-Amidoazotoluol, mit $COCl_2$ wird durch Kochen mit Salzsäure nicht verändert, aber durch Basen leicht aufgespalten. **Naphto-n-phenyldihydrotriazon** F. 255°, entsteht auch aus dem Urethan des Benzolazo-β-naphtylamins mit alkohol. Kali. Die den Ketoderivaten entsprechenden Anilinoderivate der Phendihydrotriazine werden aus Phenylsenföladditionsproducten der o-Amidoazoverbindungen durch H_2S-Entziehung gewonnen (B. **32**, 2959).

C. Vom v- oder β-**Triazin** leiten sich die **Phendihydro-β-triazine** ab, die als Ringhomologe der Azimidobenzole (S. 816) zu betrachten sind und sich aus den o-Amidobenzylaminen und o-Amidobenzamiden mit salpetriger Säure in ähnlicher Weise bilden, wie die Phendihydrometadiazine oder Dihydrochinazoline mit Carbonsäuren (S. 951):

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH_2\\CH_2-NHC_6H_5\end{matrix}\right. \xrightarrow{NO_2H} C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N{=\!=}N\\CH_2-\dot{N}C_6H_5\end{matrix}\right.;\quad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH_2\\CO-NH_2\end{matrix}\right. \xrightarrow{NO_2H} C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N{=\!=}N\\CO-\dot{N}H\end{matrix}\right..$$

Phen-n-phenyldihydro-β-triazin $C_6H_4[CH_2N_3(C_6H_5)]$, F. 128° u. Zers., (B. **25**, 445). **Phen-n-benzyldihydro-β-triazin** $C_6H_4[CH_2N_3(C_7H_7)]$, F. 91° (B. **28**, R. 383). **Phenketodihydro-β-triazin**, *Benzazimid* $C_6H_4[CON_3H]$, F. 212° u. Zers., aus o-Amidobenzamid mit NO_2H, wird auch aus Iz-Amidoindazol durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung (vgl. S. 788) erhalten; sein Oxim entsteht aus o-Amidobenzenylamidoxim mit N_2O_3 (J. pr. Ch. [2] **37**, 432: **43**, 446; **48**, 92; B. **29**, 626, R. 785). **Thiobenzazimid** $C_6H_4[CSN_3H]$, F. 187°, aus o-Amidothiobenzamid mit NO_2H (B. **42**, 3719). **n-Phenylbenzazimid** $C_6H_4[CON_3C_6H_5]$, F. 151°, aus o-Amidobenzanilid mit N_2O_3 (B. **32**, 784), entsteht auch aus Diazoaminobenzol-o-carbonester beim Kochen mit Alkohol (J. pr. Ch. [2] **64**, 70).

5. Tetrazine.

Von den drei möglichen metameren Tetrazinringen:

$$A.\ \begin{matrix}C-N-N\\\dot{C}-N-\dot{N}\end{matrix}\qquad B.\ \begin{matrix}C-N-N\\\dot{N}-N-\dot{C}\end{matrix}\qquad C.\ \begin{matrix}C-N-C\\\dot{N}-N-\dot{N}\end{matrix}$$

sind nur Vertreter der beiden ersten Ringsysteme bekannt.

A. **Osotetrazine** leiten sich vom benachbarten oder v-Tetrazin ab und sind als N-Dihydro-v-tetrazine zu betrachten. Sie entstehen aus den Osazonen durch Oxydation:

$$\begin{matrix}C_6H_5.C{=}N-NH.C_6H_5\\C_6H_5.\dot{C}{=}N-NH.C_6H_5\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}C_6H_5.C{=}N-N.C_6H_5\\C_6H_5.\dot{C}{=}N-\dot{N}.C_6H_5\end{matrix}.$$

Chlorglyoxalosazon und seine Homologen geben beim Behandeln mit Alkali unter Abspaltung von HCl Diphenylosotetrazine (B. **38**, 2986):

$$\begin{matrix}HC{=}N-NHC_6H_5\\Cl\dot{C}{=}N-NHC_6H_5\end{matrix} \xrightarrow{-HCl} \begin{matrix}CH{=}N-N.C_6H_5\\\dot{C}H{=}N-\dot{N}.C_6H_5\end{matrix}.$$

Beim Erhitzen für sich oder mit Mineralsäuren gehen die Osotetrazine in Osotriazole (S. 811) über (B. **42**, 659):

$$\begin{matrix}CH{=}N-N.C_6H_5\\\dot{C}H{=}N-\dot{N}.C_6H_5\end{matrix} \xrightarrow{HCl} \begin{matrix}CH{=}N\\\dot{C}H{=}N\end{matrix}\!\!>\!N.C_6H_5$$

$$\begin{matrix}CH_3.C{=}N-N.COC_6H_5\\CH_3.\dot{C}{=}N-\dot{N}.COC_6H_5\end{matrix} \xrightarrow{150^\circ} \begin{matrix}CH_3.C{=}N\\CH_3.\dot{C}{=}N\end{matrix}\!\!>\!N.N(COC_6H_5)_2.$$

n-Diphenylosotetrazin, *Glyoxalosotetrazin*, dunkelrote Blättchen, F. 152°. **c-Dimethyl-n-dibenzoylosotetrazin**, farblose Nadeln, F. 140°.

Ein Benzoderivat des v-Tetrazins ist das **Phen-n-methyldihydrotetrazin**, F. 62°, das aus o-Amidophenylmethylhydrazin mit salpetriger Säure entsteht und den Phenyldihydro-β-triazinen (s. o.) entspricht (J. pr. Ch. [2] **41**, 176):

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH_2\\N(CH_3)-NH_2\end{matrix}\right. + NO_2H \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N{=\!=\!=}N\\N(CH_3)-\dot{N}H\end{matrix}\right..$$

Dagegen sind die Isophendihydrotetrazine den Phendihydro-α-triazinen analog zusammengesetzt. Sie entstehen aus den Diazosalzen von o-Amidoazoverbindungen durch Reduction (S. 144) (B. **19**, 1457; **21**, 543):

$$C_7H_6\left\langle\begin{matrix}N_2Cl\\N{=}NC_7H_7\end{matrix}\right. \longrightarrow C_7H_6\left\langle\begin{matrix}N{-}NH\\N{-}NC_7H_7\end{matrix}\right.$$

Azotoluol-o-diazochlorid Tolu-n-tolyldihydroisotetrazin, F. 168°.

B. Die symmetrischen **Tetrazine** werden durch Oxydation ihrer Dihydroverbindungen gewonnen und sind durch ihre intensiv rote Färbung ausgezeichnet.

sym.-**Tetrazin** $CH\left\langle\begin{matrix}N{-}N\\N{=}N\end{matrix}\right\rangle CH$, purpurrote, unzersetzt sublimirende Säulen, F. 99°, entsteht durch Erhitzen seiner Dicarbonsäure (s. u.). Durch Schwefelwasserstoff wird es unter Entfärbung zum Dihydrotetrazin (s. u.) reducirt, aus dem es durch Oxydation leicht wieder zurückgebildet wird (B. **40**, 84).

sym-**Diphenyltetrazin** $C_2(C_6H_5)_2N_4$, rote Blättchen, F. 192°, durch Oxydation von N,v-Dihydro-c-diphenyltetrazin (S. 977) (B. **27**, 984, 3273).

sym-**Tetrazindicarbonsäure** $C_2(CO_2H)_2N_4$, carminrote Blättchen, entsteht durch Oxydation der Bisdiazoessigsäure und Pseudodiazoessigsäure bez. deren Amid mit salpetriger Säure oder Brom. Beim Erwärmen mit Wasser zerfällt sie in N_2 und Glyoxylhydrazinoxalsäure $CO_2H.CH{:}N.NH.CO.CO_2H$ (B. **40**, 1176).

sym. Dihydrotetrazine: 4 Isomere sind möglich:

$$\text{I. }\begin{matrix}CH_2{-}N{=}N\\N{=}N{-}CH_2\end{matrix}\quad \text{II. }\begin{matrix}CH{=}N{-}N\\NH{-}NH{-}CH\end{matrix}\quad \text{III. }\begin{matrix}CH{-}NH{-}N\\N{-}NH{-}CH\end{matrix}\quad \text{IV. }\begin{matrix}CH_2{-}N{=}N\\NH{-}N{=}CH\end{matrix},$$

die als C-Dihydrotetrazin, N,v-Dihydrotetrazin, N,s-Dihydrotetrazin und C,N-Dihydrotetrazin unterschieden werden.

Durch Oxydation gehen die N,v-Dihydrotetrazine leicht in die entsprechenden Tetrazine über, aus denen sie andererseits durch Reduction gewonnen werden. Bemerkenswert ist der leichte Uebergang der N,v-Dihydrotetrazine in n-Amidotriazole (S. 820):

$$\begin{matrix}N{=}CH{-}NH\\N{=}CH{-}NH\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}N{=}CH\\N{=}CH\end{matrix}\Big\rangle N.NH_2.$$

Beim Erwärmen mit Wasser oder verdünnten Säuren werden die Dihydrotetrazine gespalten. Die Hydrolyse vollzieht sich stets in der Weise, dass zwei einfach untereinander gebundene Stickstoffatome in Form von Hydrazin, zwei doppelt untereinander gebundene Stickstoffatome als freier Stickstoff abgespalten werden:

$$CO_2H.C\left\langle\begin{matrix}N{-}N{=}\\NH{-}NH\end{matrix}\right\rangle C.CO_2H \longrightarrow CO_2H.CO_2H\ \begin{matrix}H_2N{-}NH_2\\H_2N{-}NH_2\end{matrix}\ CO_2H.CO_2H,$$

Bisdiazoessigsäure

$$CO_2H.C\left\langle\begin{matrix}N{-}NH\\N{=}N\end{matrix}\right\rangle CH.CO_2H \longrightarrow CO_2H.CHO\ \begin{matrix}H_2N{-}NH_2\\N_2\end{matrix}\ CHO\,CO_2H.$$

Pseudodiazoessigsäure

N,v-**Dihydrotetrazin** $CH\left\langle\begin{matrix}N{-}N{=}\\NH{-}NH\end{matrix}\right\rangle CH$, hellgelbe Prismen, F. 126°, entsteht durch Reduction von Tetrazin mit Schwefelwasserstoff. Beim Schmelzen lagert es sich in n-Amidotriazol um (s. o.). Durch Mineralsäuren wird es in Hydrazin und Ameisensäure gespalten (B. **40**, 821).

Die Ausgangsproducte für die Darstellung der einfachsten Tetrazin- und Dihydrotetrazinabkömmlinge bilden die Polymerisationsproducte des Diazoessigesters (B. **41**, 3161). Durch Behandlung von Diazoessigester mit kalter conc. Kalilauge erhält man das Trikaliumsalz der **C,N-Dihydrotetrazindicarbonsäure**, *Pseudodiazoessigsäure* $CO_2K.C\langle{}^{N-NK}_{N=N}\rangle CH.CO_2K$, aus dem die freie Säure bisher nicht abgeschieden werden konnte. Beim Erhitzen mit conc. Alkalien wird die Pseudodiazoessigsäure unter Verschiebung eines H-Atoms in die **N,v-Dihydrotetrazindicarbonsäure**, *Bisdiazoessigsäure* $CO_2H.C\langle{}^{N-N=}_{NH-NH}\rangle C.CO_2H$ umgelagert, die auch direct durch Einwirkung conc. Alkalien auf Diazoessigester in der Hitze erhalten werden kann. Langandauerndes Erhitzen mit stärkster Kalilauge wandelt die Isodiazoessigsäure in ein Gemisch von n-*Amidotriazoldicarbonsäure* und c-*Amidotriazolmonocarbonsäure* (S. 820) um. Beim Schmelzen zerfällt die Isodiazoessigsäure in CO_2 und Dihydrotetrazin, das sich sofort in n-Amidotriazol umlagert.

N,v-Dihydro-c-diphenyltetrazin $\begin{matrix}C_6H_5C{=}N{-}N\\ NH.NH.CC_6H_5\end{matrix}$, gelbe Nadeln, wird durch Einwirkung von überschüssigem Hydrazin auf Benzimidoaether gebildet. Durch gelinde Oxydationsmittel, auch schon durch den Sauerstoff der Luft, wird das Dihydroderivat in das Diphenyltetrazin (S. 976) verwandelt, aus dem es durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig wiedergewonnen wird. Beim Kochen mit Salzsäure bildet das Dihydrodiphenyltetrazin z. T. *Diphenyloxybiazol* (S. 825), z. T. aber geht es in das isomere n-*Amidodiphenyltriazol* (S. 820) über.

n,c-Tetraphenyl-s-dihydrotetrazin $C_2N_4(C_6H_5)_4$, gelbe Nadeln, F. 204°, entsteht aus Phenylnitroformaldehydrazon (S. 284) mit Na-methylat, ferner aus Benzaldehydphenylhydrazon oder Dihydrobenzalphenylhydrazon (S. 253) mit Na-alkoholat und Jod (B. **34**, 523).

n-Tetraphenylhexahydrotetrazin $(C_6H_5)_2N_2(CH_2)_2N_2(C_6H_5)_2$, F. 200°, entsteht aus Hydrazobenzol und Formaldehyd (B. **31**, 3250; J. pr. Ch. [2] **65**, 97).

Ein Derivat des Hexahydrotetrazins entsteht aus Phenyldibenzylcarbazidcarbonsäureester mit alkohol. Kali (B. **34**, 2311):

$$\begin{matrix}N(C_6H_5){-}NH{-}COOR\\ CO{-}N(C_7H_7){-}NH(C_7H_7)\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}N(C_6H_5){-}NH{-}CO\\ CO{-}N(C_7H_7){-}N(C_7H_7)\end{matrix}.$$

6. Substanzen mit polyheteroatomigen sechsgliedrigen Ringen, die ausser Stickstoff noch O- und S-Glieder enthalten, sind nur in geringer Zahl bekannt. Einige entstehen in ähnlichen Reactionen, wie entsprechende fünfgliedrige Ringderivate.

Wie die fünfgliedrigen Azoxime (S. 824) aus den Amidoximen mit Carbonsäurechloriden, so entstehen ihre sechsgliedrigen Ringhomologen aus Amidoximen mit α-Chlorfettsäuren (B. **22**, 3161; **27**, 3353; **28**, 1374; **29**, 2656; **31**, 2110):

$$\begin{matrix}C_6H_5C{-}NH_2\\ \| \\ NOH\end{matrix} + \begin{matrix}HOCO\\ | \\ ClCH_2\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}C_6H_5C{-}NH{-}CO\\ \| \quad\quad | \\ N{-}O{-}CH_2\end{matrix}$$ Benzenylamidoximessigsäureesoanhydrid.

Benzoderivate dieses Ringes bilden sich aus den Dinitrophenolaethern von Amidoximen mittelst Alkalien unter Abspaltung einer NO_2-Gruppe (vgl. S. 787 und 792; B. **32**, 2686):

$$NO_2C_6H_3\begin{cases}O{-}N\\ NO_2\ H_2N\end{cases}\!\!\rangle CC_6H_5 \xrightarrow{KOH} NO_2C_6H_3\begin{cases}O{-}N\\ NH{-}CC_6H_5\end{cases}(+ NO_2K).$$

Als Homologe der Azoxime werden ferner die sog. *Oxdiazine* betrachtet, die durch Condensation von Isonitrosoketonen mit Aldoximen entstehen (B. **40**, 4052):

$$CH_3.CH{:}NOH + \begin{array}{l}OC.CH_3\\ |\\ HON{:}C.CH_3\end{array} \rightarrow \begin{array}{l}N{-}C(OH)(CH_3){-}C.CH_3\\ \| \qquad\qquad\qquad \|\\ CH_3.C{-}{-}{-}O{-}{-}{-}N\end{array}$$ Trimethyloxy-oxdiazin.

Den fünfgliedrigen Furazanen oder Azoxazolen (S. 822) entsprechen sechsgliedrige *Azoxazin*derivate. Durch Reduction des Diisonitrosoacetondicarbonsäureesterhyperoxyds erhält man **Oxyazoxazindicarbonsäureester:**

$$\begin{array}{l}CO_2R.C{-}CO{-}C{-}CO_2R\\ \| \qquad\quad | \!>\! O\\ N{-}O{-}N\end{array} \rightarrow \begin{array}{l}CO_2RC{-}C(OH){=}CCO_2R\\ \| \qquad\qquad\quad |\\ N{-}{-}O{-}{-}NH\end{array},$$

aus dem durch Umformung eine Reihe weiterer Azoxazinderivate dargestellt worden sind (B. **26**, 999)

Den Thio[bb₁]diazolen (S. 827) homolog sind die *Thiodiazine* oder *Diazthine*; ein n-**Phenylthiotetrahydrodiazthin,** F. 94⁰, wird durch Condensation von Phenylsulfocarbazinsäure mit Aethylenbromid erhalten (B. **27**, 2516):

$$\begin{array}{l}SC{-}SH\\ |\\ HN{-}NHC_6H_5\end{array} + \begin{array}{l}BrCH_2\\ |\\ BrCH_2\end{array} \rightarrow \begin{array}{l}SC{-}S{-}{-}{-}CH_2\\ | \qquad\qquad |\\ HN{-}N(C_6H_5){-}CH_2\end{array}.$$

n - **Phenyl - c - amidoketodihydrothiazthin**, *Phenylamidopyrithiazinon* $\begin{array}{l}OC.CH_2.S\\ C_6H_5\dot{N}.N{:}\dot{C}(NH_2)\end{array}$, F. 176⁰, entsteht durch Condensation von Rhodanessigsäure mit Phenylhydrazin (B. **33**, 1154).

Einen sechsgliedrigen Ring mit zwei S-Gliedern und einem N-Glied enthalten die **Thialdine** (s. Bd. I), welche aus den Trithioaldehyden durch Einwirkung von Ammoniak u. a. m. gewonnen werden.

7. Sieben-, acht- und mehrgliedrige heterocyclische Substanzen.

Die Neigung zur Bildung von Heteroringen mit mehr als sechs Ringgliedern ist, wie früher (S. 698) bereits hervorgehoben wurde, im allgemeinen gering, ähnlich wie bei den carbocyclischen Verbindungen. Indessen hat es doch die grosse Mannigfaltigkeit der Reactionsbedingungen, unter denen Heteroringe entstehen können, in einer Reihe von Fällen ermöglicht, Heteroringsysteme mit sieben, acht und mehr Gliedern darzustellen. Eine Systematik dieser meist ziemlich unbeständigen und in ihrem chemischen Verhalten z. T. wenig untersuchten Substanzen ist derzeit noch untunlich. Es ist daher im Folgenden nur eine schematische Uebersicht hierhergehöriger Verbindungen gegeben:

1. Siebengliedrige Heteroringe:

$\begin{array}{l}CH_2{-}CH_2{-}CH_2\\ CH_2{-}CH_2{-}CH_2\end{array}\!>\!NH$ Hexamethylenimin (B. **38**, 3091)

$\begin{array}{l}CH_2{-}CH_2{-}CH_2\\ CH_2{-}CH_2{-}CO\end{array}\!>\!NH$ ε-Caprolactam (s. Bd. I)

$\begin{array}{l}C_6H_4{-}CO\\ C_6H_4{-}CO\end{array}\!>\!O$ $\begin{array}{l}C_6H_4{-}CO\\ C_6H_4{-}CO\end{array}\!>\!NH$ Diphensäure-anhydrid und -imid (S. 537)

$\begin{array}{l}CH_2{-}C_6H_4\\ CH_2{-}C_6H_4\end{array}\!>\!NH$ Imidodibenzyl (A. **305**, 100)

$\begin{array}{l}CH_2.NH.CH_2\\ CH_2.NH.CH_2\end{array}\!>\!CH_2$ Aethylentrimethylendiamin (B. **32**, 2041)

$C_6H_4\begin{cases}NH.CH_2\\ NH.CH_2\end{cases}\!>\!CH_2$ o-Phenylentrimethylendiamin (A. **287**, 220)

$C_6H_4\{NH-C(CH_3), N=C(CH_3)\}>CH$ (B. **40**, 955)

$C_6H_4\{NH.CO, NH.CO\}>CH_2$ o-Phenylenmalonamid (A. **327**, 26)

$CH_2.CH_2.N=, CH_2.CH_2.NH>CCH_3$ Aethenyltetramethylenamidin (B. **36**, 338)

$C_6H_4\{CH_2.S, CH_2.S\}>C(CH_3)_2$ o-Xylylenmercaptal d. Acetons (B. **34**, 1775)

$C_6H_4.NH, C_6H_4.NH>CO$ Carbonyl-o,o'-diaminodiphenyl (B. **34**, 3330)

$C_6H_4<CH_2-CH_2, N(C_2H_5).NH>CO$ n-Aethylhydrocarbazostyril (A. **301**, 282)

$C_6H_4<NH—CO, CH_2.N(C_6H_5)>NH$ Carbonyl-o-amidobenzylphenylhydrazin (B. **27**, 2897)

$C_6H_4<NH—CO, CO.N(C_6H_5)>NH$ Carbonyl-o-amidobenzoylphenylhydrazin (A. **301**, 93)

$C_6H_4<CH_2-C(CH_3), CO-N(C_6H_5)>N$ Methylbenzylketon-o-carbonsäurephenyllactazam (B. **32**, 966)

$C_6H_4<CH_2-C(C_6H_5), CO-O>N$ Desoxybenzoïn-o-carbonsäurelactazon (B. **18**, 2449)

$N-C_6H_4, N-C_6H_4>CH_2$ Azodiphenylmethan (C. 1903 I, 1416)

$CH_2-N(C_6H_5)-NH, CH_2-N(C_6H_5)-NH>CO$ Carbonylaethylendiphenylhydrazin (A. **310**, 156)

$CH_2-N(C_6H_5)-NH, CO-N(C_6H_5)-NH>CO$ Carbonylphenylhydrazidoacetphenylhydrazid (A. **310**, 87).

2. Achtgliedrige Heteroringe:

$CH_2.CH_2.CH_2.CO, CH_2.CH_2.CH_2.NH$ Isosuberonoxim (Bd. I)

$CH_2.CH_2NH.CH_2, CH_2.NH.CH_2.CH_2$ Bistrimethylendiamin (B. **32**, 2038)

$C_6H_4—NH.CO, NH.CO.CH_2.CH_2$ o-Phenylensuccinamid (A. **327**, 21)

$C_6H_4NH.CO, NH.CO.C_6H_4$ o-Phenylenphtalamid (A. **327**, 41)

$C_6H_4\{O-SO_2, SO_2-O\}C_6H_4$ Phenylensulfonylid (S. 204)

$C_6H_4\{NH-CO, CO-NH\}C_6H_4$ Dianthranilid (S. 296)

$C_6H_4\{O-CO, CO-O\}C_6H_4$ Disalicylid (S. 322)

$C_6H_4-N=CC_6H_5, C_6H_4-N=CC_6H_5$ Diphenyldiphenchinoxalin (B. **26**, 1704)

$C_6H_4-N=C(C_6H_5), C(C_6H_5)=N-C_6H_4$ Diphenhomazin (S. 547)

$CO.NH.NH.CO, CO.NH.NH.CO$ Hydrazioxalyl (?) (J. pr. Ch. [2] **52**, 223).

3. Mehrgliedrige Heteroringe:

$(CH_2)_8<CO.NH, CO.NH$ sym. Sebacinsrehydrazid (s. Bd. I)

$(CH_2)_8<CO, CO>NC_6H_4NH_2$ o-Amidoanil und $(CH_2)_8<CO.NH, CO.NH>C_6H_4$ o-Phenylendiamid der Sebacinsäure (A. **327**, 13).

$C_6H_4<CH_2.NH.CH_2.CH_2, CH_2.NH.CH_2.CH_2>CH_2$ o-Xylylenpentamethylendiamin (B. **31**, 1700)

$CO_2RC<N-NH[4]C_6H_4, N=N.[4]C_6H_4$ Cycloformazylcarbonsäureester (vgl. S. 533)

$CH_2.CO.O.CH_2.CH_2.O.CO.CH_2, CH_2.CO.O.CH_2.CH_2.O.CO.CH_2$ (?) Dibernsteinsäureaethylenester (A. **280**, 169).

Berichtigungen.

S. 6 Z. 12 v. u. statt Isophenylessigester lies: Pseudophenylessigester.

S. 13 Z. 13 bis 15 v. u. sind zu streichen.

S. 45 Z. 14 v. u. statt Methylketotetramethylencarbonester lies: Methylketotetrahydrobenzoldicarbonester.

S. 77 Z. 1 v. u. lies: = $C_6H_5N(OH)NO + NO_2Na$.

S. 157 Z. 24 v. o. statt Azobenzolphenylhydrazinsulfosäure lies: Azobenzol-p-hydrazinsulfosäure.

S. 161 Z. 23 v. o. statt $\begin{matrix} C_6H_5N\text{—}NH\text{–}CO \\ CO\text{–}NH\text{–}NC_6H_5 \end{matrix}$ lies: $\begin{matrix} C_6H_5N\text{—}CO \\ CO\text{–}NH \end{matrix} \!\!>\! N.NHC_6H_5$.

S. 169 Z. 4 v. u. statt $HOC_6H_4As(OH)_2$ lies: $HOC_6H_4AsO(OH)_2$.

S. 214 Z. 5 v. o. statt *Leconora* lies: *Lecanora.*

S. 288 Z. 18 v. o. statt Dibenzenylazoxim lies: Dibenzenyloxoazoxim.

S. 296 Z. 7 v. o. statt β,γ-*Benzmetoxazine* lies: α,β-*Benzmetoxazine.*

S. 337 Z. 13 v. u. statt Phtalidchlorid lies: Phtalylchlorid.

S. 357 Z. 6 v. o. statt Styrolbromid lies: Styroldibromid.

S. 376 Z. 15 v. o. statt α-*Nitrocumarin* lies: α-*Nitrocumaron.*

S. 407 Z. 17 und 18 v. o. sind zu streichen.

S. 408 Z. 15 v. o. statt Benzaldehyd lies: Phenylacetaldehyd.

S. 453 Z. 21 v. u. statt $\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CH_2\text{—}CH_2 \\ CH_2\text{—}CH_2 \end{matrix}\!>\!C\cdots C\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ CO_2H \end{matrix}$ lies: $\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CH_2\text{—}CH_2 \\ CH_2\text{—}CH_2 \end{matrix}\!>\!C\cdots C\!<\!\begin{matrix} H \\ CO_2H. \end{matrix}$

S. 470 Z. 1 v. o. statt 115° lies: 195°.

S. 474 Z. 9 v o. statt Terpinendihalogenide lies: Terpinendihydrohalogenide.

S. 495 Z. 23 v. u. statt Dipentendihalogenide lies: Dipentendihydrohalogenide.

S. 527 Z. 19 v. u. statt 1,5-Dimethyloctadiën-1,5 lies: 1,5-Dimethylcyclooctadiën-1,5.

S. 663 Z. 16 v. u. statt Naphtanthridon lies: Naphtophenanthridon.

S. 685 Z. 7 v. u. und S. 686 Z. 5 bis 8 v. o. statt Dianthrachinoyl lies: Dianthrachinonyl.

Alphabetisches Register.

Abkürzungen: sre = säure; vbdgn oder verbdgn = verbindungen.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

